QD
261
A6

UC-NRLF
$B 262 795

Dr. Hugo Ammel.

Leitfaden für die Darstellung

Chemischer Präparate.

YA 02485

LIBRARY

OF THE

UNIVERSITY OF CALIFORNIA.

Received JAN 7 1892, *18*

Accessions No. 46627 *Shelf No.*

Leitfaden

für die Darstellung

Chemischer Präparate.

Zum Gebrauche für Studierende

von

Dr. Hugo Amsel.

Stuttgart.
Verlag von Eugen Ulmer.
1891.

C.T. 261
A 6.

46627

Hofbuchdruckerei Carl Liebich, Stuttgart.

Digitized by Google

Vorwort.

Vorliegendes Werkchen, welches einem notorisch vorhandenen Bedürfnisse abhelfen soll, verdankt seine Entstehung dem Leiter des I. chemischen Universitäts-Laboratoriums zu Berlin, Herrn Geh. Rat Prof. A. W. von Hofmann, bei welchem zwei Jahre Privatassistent gewesen zu sein, sich Verfasser rühmen darf.

Die geradezu erstaunliche Ungeschicklichkeit und Unbeholfenheit vieler junger Chemiker bei Darstellung chemischer Präparate wollten genannten Gelehrten, um Kraft, Zeit und Geld seiner Schüler zu sparen, bestimmen, ein kleines Werkchen über die Darstellung chemischer Präparate herauszugeben; doch die ungeheure Arbeitslast und zum nicht geringen Teile wohl auch andere, wichtigere Arbeiten haben diesen unermüdlichen Forscher abgehalten, das damals ins Auge Gefasste zu vollenden.

So hat denn nun Verfasser nach 5 Jahren geglaubt, sich die damalige Anregung zu Nutze

ziehen und selbst an die Ausführung dieses Planes gehen zu können.

Wenn vorliegendes Werkchen von einem A. W. von Hofmann auch weit anders ausgefallen sein würde, so bitte ich, mir wenigstens die Anerkennung nicht zu versagen, dass ich mir redlich Mühe gegeben habe, wenigstens etwas ähnliches zu liefern.

Fast dürfte es scheinen, als ob die beschriebenen Versuche nur für Arbeiten am Berliner Universitäts-Laboratorium geeignet wären; allein sollte das Feld der bei von Hofmann praktizierenden Chemiker etwas weitläufiger behandelt sein, so dürfte der Verfasser wohl genügend entschuldigt sein — und unter den vielen Beispielen dürfte immerhin der Studierende auch anderer Universitäten genügend Material finden, um sich dieser Anleitung bedienen zu können.

Jedem Beispiele sind nach seiner ausführlichen Darstellungsbeschreibung zur Erleichterung des Verständnisses des chemischen Vorganges die diesbezüglichen Gleichungen, nach denen die Reaction verläuft, beigegeben; auch ist eine kurze Angabe über Eigenschaften, wie Löslichkeit, Schmelzpunkt und Siedepunkt etc. hinzugefügt, damit der Praktikant sich ohne weiteres Nach-

schlagen und Nachlesen in grösseren Werken überzeugen kann, ob er das, was er zu erhalten wünschte, auch wirklich erhalten hat; im ferneren sind noch jedem Beispiel die nötigen Quellenangaben angehängt worden, so dass es dadurch leicht ermöglicht ist, die Abhandlung im Originale nachlesen zu können.

So hoffe ich denn, dass sich das vorliegende Werkchen recht bald Freunde erwerben möge; der Verlagshandlung sei für die sorgsame Ausstattung, sowie für die anerkennenswerte Bereitwilligkeit noch während des Druckes Erweiterungen vornehmen zu dürfen, besten Dank gesagt.

Rufach, im Oktober 1890.

Dr. H. Amsel.

Inhalt.

	Seite
Acetamid	1
Acetamidobenzoësäure	2
Acetanilid	3
Acetchloranilid	4
Acetonbenzil	5
Acetonitril	6
Acetylpropionsäure	60
Aethenylamidophenylmercaptan	7
Aethylacetanilid	8
Aethylacetat	51
Aethylenmercaptan	9
Aethylharnstoffchlorid	10
Aethylmercaptan	11
Allylchinolin	13
Amidoazobenzol	14
o. Amidobenzylamin	15
m. Amidobenzylamin	16
p. Amidobenzylamin	16
Auramin	17
Azobenzol	19
Azonaphtalin	20
Azoxybenzol	21
Benzalchlorid	34
Benzaldehyd	22
Benzamid	23
Benzidin	24
Benzilsäure	25
Benzoësäure	26
Benzonitril	27

Digitized by Google

Seite

Benzotrichlorid 34
Benzoylessigäther 29
Benzylacetamid 30
Benzylalkohol 31
Benzylamin 32
Benzylchlorid 34
Bittermandelöl 22
Carbostyril 35
Carvakrol 36
Chinolin 37
Chinon 38
Cocaïn 39
o. Cumarsäure 40
p. Cumarsäure 41
Cyanamid 42
Diazoamidobenzol 43
Diazobenzol 44
Dibenzylanilin 45
Dimethylcyanursäure 46
Diphenylacetoxim 47
Diphenylharnstoff 48
Diphenylsulfoharnstoff 49
Erucasäure 50
Essigäther 51
Essigsäureaethylester 52
Fuchsin 52
Harnstoff 53
Hydrazobenzol 54
Hydrochinon 55
Hydrozimmtsäure 57
Hydrozimmtsäureamid 58
Jodphosphonium 59
Lävulinsäure 60
Leukauramin 61
Malonsäure 62
Methylamin 64

Seite

Methylharnstoffchlorid 65
Methylmercaptan 66
Methylmercaptanchlorid 68
Naphtalin 68
Naphtalsäure 69
Nitranilidoessigsäure 78
Nitroacetamidobenzoësäure 70
Nitroanilin 72
Nitrobenzol 73
o. Nitrobenzylacetamid 74
p. Nitrobenzylacetamid 74
o. Nitrobenzylamin 75
m. Nitrobenzylamin 76
o. Nitrobenzylphtalimid. 77
o. Nitrophenylglycin 78
Orcin 80
Oxycymol 36
Phenylaethylamin 82
Phenylcyanamid 83
Phenylessigsäure 84
Phenylessigsäureamid 87
Phenylhydrazin 89
Phenylsenföl 90
Phenylthioharnstoff 91
Propionamid 92
Rosanilin, salzsaures 52
Tartronsäure 93
Thioacetanilid 94
Triazonaphtalinsulfosäure 95
Trichlormilchsäureäther 97
Trimethylcyanursäureäther. 98
Trinitrotriphenylmethan 100
Triphenylmethan (I. Darstellung) 100
Triphenylmethan (II. Darstellung) 101

LIBRARY
OF THE
UNIVERSITY
OF
CALIFORNIA.

Acetamid.[1])

100 gr Essigsaures Ammoniak, welches man sich leicht durch Sättigung von Eisessig mit Ammoniakgas und Vollendung der Neutralisation mit starker Ammoniakflüssigkeit darstellen kann, werden in einer zugeschmolzenen Glasröhre — sogenannten Schiessröhre — 5 bis 6 Stunden auf circa 230° im Schiessofen erhitzt. Nach dem Erkalten nimmt man die Röhre aus dem Schiessofen, hüllt sie in ein Handtuch und bricht die Spitze vorsichtig ab. Alsdann schneidet man am oberen Rohr ein Stück ab und leert den Inhalt des Rohres aus; man kann das Ausleeren durch seitliches Klopfen event. beschleunigen, und befreit das anhängende Wasser durch Auspressen zwischen Fliesspapier. Man erhält so nach von Hofmann bei 82° schmelzende Kristalle von Acetamid.

Die Ausbeute beträgt 77 % der theoretischen.

Die Reaktion verläuft im Sinne nachstehender Gleichung:

$$CH_3COO\,H\,NH_3 = CH_3CO\,NH_2 + H_2O.$$

---

[1]) A. W. von Hofmann, B. XV. 980.

Acetamid $CH_3 CO NH_2$ stellt eigentümlich riechende, hexagonale Kristalle dar, welche bei 82° schmelzen, bei 222° sieden und in Wasser leicht löslich sind.

Acetamidobenzoësäure.[1]

50 gr p. Acettoluid werden in einem grossen Kolben in etwa 2 Liter siedenden Wassers suspendiert und allmählich 200 gr fein geriebenes Kaliumpermanganat in kleinen Portionen zugesetzt. Wird letzteres zu schnell zugesetzt und rührt man nicht fleissig um, so tritt sehr leicht vollständige Oxydation unter starker Kohlendioxydentwickelung auf. Nach dem Erkalten filtriert man von dem ausgeschiedenen Mangansuperoxyd ab und zersetzt das in Lösung befindliche Kaliumsalz der p. Acetamidobenzoësäure mit verdünnter Salzsäure. Man erhält so leicht 50% der theoretischen Ausbeute, d. h. aus 100 gr p. Acettoluid 60 gr Säure.

Nachstehende Gleichung veranschaulicht den chemischen Vorgang:

$$CH_3C_6H_4 NH(C_2H_3O) + 3O =$$
$$C_6H_4 NH(C_2H_3O) COOH + H_2O.$$

[1]) A. W. von Hofmann, B. 1X. 1302. — Adolf Kayser, B. XVIII. 2942.

p. Acetamiobenzoësäure

$$C_9H_9NO_3 = C_6H_4NH\,C_2H_3O\,COOH$$

kristallisiert in Nadeln und schmilzt unter Zersetzung bei 250°—251°; sie ist in Wasser schwer löslich, leichter in Alkohol. Beim Kochen mit Salzsäure wird die p. Acetamidobenzoësäure glatt verseift, man erhält Essigsäure und p. Amidobenzoësäure. Giebt schönes, in Wasser ziemlich lösliches Silbersalz.

Acetanilid.[1])

Gleiche Moleküle Anilin und Eisessig werden in einem Kolben mit aufrechtstehendem Kühler 3 Stunden lang über freier Flamme erhitzt. Die erstarrte feste Masse wird dann destilliert; des hohen Siedepunktes wegen (295°) ist es nicht nötig, mit Hilfe eines Kühlers zu destillieren, ein längeres (60—70 cm) Glasrohr genügt. Das zwischen 290° und 298° Uebergehende wird für sich aufgefangen; hieraus erhält man durch Umkristallisieren aus Benzol leicht das gewünschte Acetanilid in vollständiger Reinheit.

$$C_6H_5NH_2 + CH_3COOH = H_2O + C_6H_5NH\,CO\,CH_3.$$

Acetanilid $C_6H_5NH\,CO\,CH_3$ kristallisiert in Blättchen, schmilzt bei 112° und siedet unzersetzt bei 295°. Es ist in heissem Wasser ziemlich

[1]) Williams, Ann. 131, 288.

leicht löslich, etwas schwerer in Alkohol und Aether. Sein spezifisches Gewicht bei 4° ist 1,2105[1]) Leitet man Acetanilid durch ein hellrot glühendes Rohr, so zerfällt es in Diphenylharnstoff, Anilin, Benzol und Cyanwasserstoff.

Acetchloranilid.[2])

Eine konzentrierte Lösung von Acetanilid in Wasser wird mit Essigsäure im Ueberschuss versetzt und so lange eine konzentrierte Chlorkalklösung zugegeben, als noch ein Niederschlag entsteht. Unter geringer Temperaturerhöhung — es empfiehlt sich daher die ganze Operation unter Kühlung vorzunehmen — scheiden sich farblose, in kaltem Wasser kaum lösliche Nädelchen ab, die nach dem Waschen mit Wasser sofort rein erhalten werden und das gewünschte Acetchloranilid sind.

$$C_6H_5NHCOCH_3 + Cl_2 = HCl + C_6H_5NClCOCH_3.$$

Acetchloranilid $C_6H_5NClCOCH_3$ schmilzt bei 91° ohne jede Veränderung und lässt sich aus sehr verdünnter Essigsäure in schönen Kristallen erhalten. Wird Acetchloranilid auf 172° erhitzt, so nimmt die vorher farblose Flüssigkeit eine gelbe Farbe an, die rasch dunkel wird und dann erfolgt ein explosionsartiges Aufwallen durch

---

[1]) Schröder B XII. 1613.

[2]) Georg Binder. B. XIX. 2272.

molekulare Umlagerung; es geht nämlich jetzt ganz glatt in das isomere p. Chloracetanilid über. —

Dieselbe Umwandlung kann durch konzentrierte Salzsäure in der Kälte hervorgerufen werden; es erfolgt heftige Explosion!

Mit Wasser im zugeschmolzenen Rohre auf 100° erhitzt, erfolgt dieselbe Umlagerung.

Acetonbenzil.[1])

50 gr feingepulvertes Benzil werden mit 30 gr Aceton in einen Kolben gebracht und hierzu $^1/_2$ cm konzentrierte Kalilösung vom specifischen Gewicht 1,27 hinzugegeben. Der Kolben wird dann gut verschlossen und so lange tüchtig geschüttelt, bis das Benzil vollständig gelöst ist, was nach etwa einer Stunde der Fall ist. Die Lösung, die alsdann eine rötliche Farbe angenommen hat, lässt man circa 3 Tage stehen; haben sich dann noch keine Kristalle abgesetzt, so nimmt man eine kleine Probe heraus, giesst sie auf ein Uhrgläschen und reibt mit einem Glasstabe so lange, bis alles erstarrt ist und bringt diese erstarrte Masse wieder in den Kolben und kühlt mit Eis. Nach weiterem achttägigem Stehenlassen ist dann die Kristallisation beendigt. Alsdann filtriert man, wäscht mit wenig Aether aus und löst schliesslich in Aether auf; nach dem Verdunsten des Aethers

[1]) R. Japp u. N. H. J. Miller. B. XVIII. 179.

erhält man das Acetonbenzil in grossen Prismen, welche man aus heissem Alkohol umkristallisieren kann; man gewinnt so die reine Verbindung in kleinen glänzenden Kristallen.

Der chemische Prozess wird durch nachstehende Gleichung ausgedrückt:

$$C_{14}H_{10}O_2 + C_3H_6O = C_{17}H_{16}O_3.$$

Acetonbenzil $C_{17}H_{16}O_3 =$

$$C_6H_5 . C(OH) C_2 . COCH_3$$
$$C_6H_5 . CO$$

ist in Aether und heissem Alkohol leicht löslich, schwer in kaltem Alkohol; es schmilzt bei 78°. Trocknet man die gepulverte Substanz über Schwefelsäure, so wird sie elektrisch. Beim Erhitzen auf 200° zerfällt sie in Aceton und Benzil.

Acetonitril.[1]

Gleiche Teile Acetamid und Phosphorsäureanhydrid werden in einem Destillationskolben, der mit einem Kühler verbunden ist, gut gemischt; es tritt eine so starke Wärmeentwickelung ein, dass die Verbindung von selbst überdestilliert. Die Reaktion verläuft im Sinne nachstehender Gleichung:

$$CH_3CO\,NH_2 = CH_3C\,N + H_2O.$$

---

[1]) A. W. von Hofmann u. Buckton, Ann. Chem. Pharm. 100, 130.

Um die mitentstehende Blausäure und Essigsäure zu entfernen, wäscht man mit verdünnter Kalilauge aus, trocknet dann über Phosphorpentoxyd und destilliert nochmals.

Acetonitril $CH_3 - CN$ ist eine farblose Flüssigkeit, welche bei 82° siedet und stechend aromatisch riecht. Es ist leicht entzündlich, brennt mit heller, rötlich-violetter Flamme und ist mit Wasser mischbar; wird aus der wässrigen Lösung durch Salze abgeschieden. Mit Säuren oder Alkalien gekocht, zerfällt es in Ammoniak und Essigsäure.

Aethenylamidophenylmercaptan.[1]

18 gr Thioacetanilid [2]) werden in 150 ccm Natronlauge vom spezifischen Gewicht 1,3 gelöst und die auf circa 600 ccm verdünnte Lösung in 400 ccm einer 20prozentigen Kaliumferricyanidlösung hineingegossen. Die Flüssigkeit trübt sich sofort und es tritt ein pyridinartiger Geruch auf. Nach 24stündigem Stehen hat sich ein schweres Oel zu Boden gesetzt, welches mit Aether ausgeschüttelt wird. Der Aether wird dann verdunstet und der Rückstand mit Wasserdämpfen übergetrieben. Es destilliert ein farbloses, sich allmählich grünlichfärbendes Oel, welches sich als das gewünschte

[1]) P. Jacobsen. B. XIX. 1072.

[2]) Darstellung s. S. 94.

Aethenylamidophenylmercaptan erweist. Die Ausbeute beträgt circa 35 % der theoretischen.

Aethenylamidophenylmercaptan

$$C_8H_7NS = CH_3 . C \begin{matrix} \diagup S \\ \diagdown N \end{matrix} > C_6H_4$$

bildet eine bei 238°—240° siedende Flüssigkeit, welche einen charakteristischen, an Pyridin erinnernden Geruch und brennenden Geschmack besitzt. Es ist in Salzsäure löslich und hat demnach einen basischen Charakter.

Aethylacetanilid.[1]

31 gr (1 Mol.) Aetzkali werden in einem Kolben in 300 gr 95 % Alkohol gelöst und zu der kalten Lösung 75 gr (1 Mol.) feingepulvertes Acetanilid hinzugegeben. Nach kurzem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur wird dann der Kolben mit einem langen, aufrechtstehenden Kühler verbunden, 65 gr (etwas mehr als 1 Mol.) Aethylbromid auf einmal zugegeben und nun auf dem Wasserbade gelinde erwärmt. Nach sehr kurzer Zeit tritt unter reichlicher Abscheidung von Bromkalium eine heftige Reaktion ein. Sobald dieselbe nachgelassen hat, wird noch 1 bis 2 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt; dann lässt man erkalten und filtriert. Aus dem Filtrat trennt man

[1]) Aimé Pictet. B. XX. 3423.

das Aethylacetanilid vom unverändert gebliebenen Acetanilid durch fraktionierte Destillation. Die Reaktion verläuft im Sinne nachstehender Gleichung

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ CH_3CO \end{matrix}\!>\!NH + C_2H_5Br + KOH =$$

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ CH_3CO \end{matrix}\!>\!NC_2H_5 + KBr + H_2O$$

Die Ausbeute beträgt circa 40 bis 45 %.

Aethylacetanilid $C_{10}H_{15}NO$ ist in Aether leicht löslich, schmilzt bei 50° und siedet bei 255° — 257°.

Aethylenmercaptan.[1]

45 gr fein zerriebenes Aetznatron werden in einem Kolben in möglichst wenig Alkohol aufgelöst und in diese Lösung bis zur vollkommenen Sättigung Schwefelkohlenstoff eingeleitet, um alles Aetznatron in Natriumsulfhydrat überzuführen. Zu der so erhaltenen alkoholischen Lösung des letzteren werden 50 gr Aethylenbromid nach und nach zugesetzt. Sobald die augenblicklich auftretende stürmische Reaktion, bei welcher der Alkohol ins Sieden gerät und grosse Mengen Bromnatrium sich ausscheiden, beendet ist, wird noch kurze Zeit erhitzt, nach dem Erkalten mit viel Wasser verdünnt und die gesammte Flüssigkeit sofort mit Aether ausgeschüttelt. Die mittelst

[1]) V. Meyer. B. XIX. 3263.

Scheidetrichter getrennte ätherische Lösung hinterlässt nach dem Verdunsten des Aethers ein farbloses Oel, welches durch Fraktionierung ganz rein erhalten werden kann. Die Ausbeute beträgt 60% der theoretischen.

Nachstehende Gleichung veranschaulicht den chemischen Vorgang:

$$C_2H_4{<}^{Br}_{Br} + 2\,Na\,SH =$$

$$C_2H_4{<}^{SH}_{SH} + 2\,Na\,Br.$$

Aethylenmercaptan $C_2H_4{<}^{SH}_{SH}$ ist ein farbloses Oel, welches bei 146° siedet; es ist leicht löslich in Alkohol und Alkalien, von Salpetersäure wird es zu Disulfoätholsäure oxydiert.

Aethylharnstoffchlorid.[1]

50 gr Salzsaures Aethylamin, welches durch längeres Aufbewahren über Schwefelsäure im Vacuumexsiccator von aller Feuchtigkeit befreit sein muss, werden in einem Fraktionskölbchen mit vorgelegtem Kühler im Oelbade auf 250°—270° erhitzt; leitet man alsdann einen kräftigen Strom trockenen Phosgengases darüber, so destillieren reichliche Mengen von Aethylharnstoffchlorid über.

---

[1]) L. Gattermann u. G. Schmidt. B. XX. 119.

Die Reaktion verläuft im Sinne folgender Gleichung:

$$C_2H_5NH_2HCl + CO\,Cl_2 = 2HCl + CO{<}^{Cl}_{NHC_2H_5}$$

Die Ausbeute kommt der theoretischen sehr nahe, d. h. man erhält aus 50 gr Aethylaminchlorhydrat 140—150 gr Harnstoff.

Aethylharnstoffchlorid $CO{<}^{Cl}_{NH\,C_2H_5}$ bildet eine farblose, äusserst stechend riechende Flüssigkeit, welche bei 92° siedet. Die Bestimmung der Dampfdichte ergiebt, dass die Destillation nur scheinbar eine normale ist; es findet eine Dissociation in Isocyansäureäther und Salzsäure statt, die sich im Kühlrohr allerdings wieder zu Aethylharnstoffchlorid vereinigen. — Mit Wasser setzt sich der Harnstoff zu Aethylaminchlorhydrat und Kohlendioxyd um.

Aethylmercaptan.[1]

500 gr absoluter Alkohol werden allmählich zu einem in einem Kolben befindlichen Gemisch von 250 gr konzentrierter englischer Schwefelsäure und 250 gr Nordhäuser Vitriolöl zugesetzt. Nach dem Erkalten wird mit Eis verdünnt und die Lösung alsbald unter Umrühren in eine in einer

[1] Peter Klason. B. XX. 3411.

Porzellanschale sich befindende, kalte Lösung von 2 kgr kristallisierter Soda gegossen. Die schwach alkalische Lösung — falls die Lösung noch nicht alkalisch ist, muss noch etwas mehr Sodalösung hinzugegeben werden — wird konzentriert, bis sich auf der Oberfläche eine Salzkruste zeigt; alsdann lässt man erkalten, wobei der grösste Teil des Glaubersalzes auskristallisiert. Die Mutterlauge wird alsdann noch einmal konzentriert. Inzwischen werden 400 gr Kalihydrat in 800 gr Wasser gelöst und mit Schwefelwasserstoff solange gesättigt, bis die Lösung nach dem Umschütteln stark nach Schwefelwasserstoff riecht. Alsdann mischt man diese Lösung mit der eingeengten Mutterlaugenlösung in einer grossen Retorte mit Vorlage und destilliert im Wasserbade. Das übergegangene Oel circa 200 gr wird vom Schwefelkohlenstoff durch Quecksilberoxyd befreit; um das zugleich entstandene Aethylsulfid zu entfernen, löst man das übergegangene Oel in konzentrierte Kalilauge, wobei das Sulfid, weil vollständig unlöslich, leicht entfernt werden kann. Aus der Lösung wird das Aethylmercaptan durch Salzsäure in Freiheit gesetzt. Nachstehende Gleichungen veranschaulichen den Vorgang:

1) $C_2H_5OH + H_2SO_4 = C_2H_5HSO_4 + H_2O$
2) $KOH + H_2S = KSH + H_2O$
3) $C_2H_5HSO_4 + KSH = KHSO_4 + C_2H_5SH$
4) $2\,C_2H_5HSO_4 + H_2S = (C_2H_5)_2S + 2H_2SO_4.$

Aethylmercaptan C_2H_5SH ist eine durchdringend lauchartig riechende Flüssigkeit, welche bei 36° siedet; sie ist sehr wenig in Wasser löslich und kristallisiert beim Verdunsten am Glasstabe durch Bildung des Hydrates. Von gewöhnlicher Salpetersäure wird das Aethylmercaptan zu Thioaethylsulfonsäureaethylester oxydiert, von stärkerer zu Aethylsulfonsäure.

Allylchinolin.[1])

Aequivalente Mengen von Chinaldin und Paraldehyd werden in einem zugeschmolzenen Glasrohre 4 bis 5 Stunden auf circa 210° erhitzt. Nach dem Erkalten wird der Rohrinhalt — eine dickflüssige, braune Masse mit aufschwimmender Wasserschicht — nach Entfernung des Wassers in eine Retorte gebracht und destilliert; es geht zuerst unverändertes Chinaldin über und dann bei 249° bis 253° Allylchinolin.

Der Prozess verläuft nach folgender Gleichung:

$$C_9H_6N \cdot CH_3 + COHCH_3 = C_9H_6N \cdot CH : CH \cdot CH_3 + H_2O.$$

Allylchinolin $C_{12}H_{11}N$ ist eine bei circa 250° siedende Flüssigkeit von basischem Charakter.

---

[1]) Fr. Eisele. B. XX. 2043.

Amidoazobenzol.[1])

Zwei Teile salzsaures Anilin werden in einem Glaskolben allmählich mit einer wässerigen Lösung von einem Teile Natriumnitrit gemischt, indem man darauf achtet, dass die Temperatur 60° nicht übersteigt. Nach ca. ½ Stunde setzt man Salzsäure im Ueberfluss und dann Wasser hinzu, wodurch das Amidoazobenzol ausgeschieden wird, während das überschüssige salzsaure Anilin in Lösung bleibt. Man filtriert das ausgeschiedene Amidoazobenzol ab, wäscht mit kaltem Wasser aus und kristallisiert aus Weingeist um. Man erhält so gelbe rhombische Nadeln oder Prismen, welche bei 125° schmelzen.

Die chemische Umwandlung vollzieht sich gemäss nachstehender Gleichung:

$$2\,C_6H_5NH_2HCl + NaNO_2 = NaCl + HCl + H_2O + C_6H_5N = NC_6H_4NH_2.$$

Amidoazobenzol $C_6H_5N = NC_6H_4NH_2$ ist eine schwach einsäurige Base, deren Salze durch Wasser leicht zersetzt werden. — Es ist kaum löslich in Wasser, dagegen leicht in Alkohol und kristallisiert daraus in rhombischen Prismen, welche bei 127° schmelzen und über 300° unzersetzt destillieren. Mit Braunstein und Schwefelsäure wird es zu Chinin oxydiert; Zinn und

---

[1]) Grässler, Dingl. polyt. Journ. 232. 192.

Salzsäure spalten es in Anilin und Paradiamidobenzol.

o. Amidobenzylamin.[1])

40 gr salzsaures o. Nitrobenzylamin[2]) werden allmählich in eine erwärmte Mischung von 100 gr Zinn und 300 gr konzentrierter Salzsäure eingetragen; alsdann erwärmt man das Ganze noch eine Stunde auf 100°, verdünnt, entzinnt mit Schwefelwasserstoff, filtriert und dampft das Filtrat auf dem Wasserbade in einer Porzellanschale völlig zur Trockene, wobei eine leicht lösliche Salzmasse — salzsaures Amidobenzylamin — hinterbleibt. Aus der konzentriert wässerigen Lösung lässt sich dann leicht mittelst festem Kali die Base als dunkles Oel abscheiden. Nachstehende Gleichungen veranschaulichen den Vorgang:

1. $Sn_2 + 4\,HCl = 2\,SnCl_2 + 2\,H_2$

2. $C_6N_4NO_2CH_2NH_2 + 3H_2 = 2\,H_2O + C_6H_4NH_2 \,.\, CH_2 \,.\, NH_2.$

1. Amidobenzylamin

$$C_7H_{10}N_2 = C_6H_4NH_2\,CH_2\,NH_2$$

ist eine starke Base, löst sich leicht in Wasser, zieht begierig Kohlensäure aus der Luft an und ist mit Wasserdämpfen flüchtig; es erstarrt zu

---

[1]) S. Gabriel B. XX, 2229.

[2]) Darstellung des o. Nitrobenzylamins s. S. 75.

einer strahlig, kristallinischen Masse. Bei der Destillation zerfällt es unter Ammoniakabspaltung.

m. **Amidobenzylamin.**[1])

Die Darstellung erfolgt aus m. Nitrobenzylamin mit Zinn und Salzsäure ganz analog der vorhin beschriebenen von o. Amidobenzylamin.

m. Amidobenzylamin

$$C_7H_{10}N_2 = C_6H_4NH_2CH_2NH_2$$

ist eine Base, welche in Wasser nur wenig löslich ist.

p. **Amidobenzylamin.**[2])

p. Nitrobenzylacetamid[3]) geht bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure sofort in Amidobenzylamin über. Man nimmt diese Operation am besten in einem Bechergläschen vor, indem man in die kochende Zinn- und Salzsäuremischung allmählich die Nitroverbindung einträgt. Nach dem Entfernen des Zinnes mit Schwefelwasserstoff wird die Lösung in einer Porzellanschale zunächst auf freiem Feuer, dann auf dem Wasserbade eingedampft; aus der konzentriert salzsauren Lösung erhält man durch Kalihydrat die Base.

---

[1]) S. Gabriel B. XX, 2870.

[2]) Amsel und Hofmann B. XIX, 1284.

[3]) Darstellung des p. Nitrobenzylacetamids s. S. 74.

Man löst das salzsaure Salz in einem starken Reagensgläschen in wenig Wasser auf und stellt eine Stange Kalihydrat in die Lösung; dadurch steigt alsbald das freie Amidobenzylamin als dunkel gefärbtes Oel auf die Oberfläche, welches bei der Destillation nahezu farblos wird. Die Reaktion verläuft im Sinne nachstehender Gleichung:

$$C_6H_4NO_2CH_2NHC_2H_3O + 3H_2 =$$
$$C_6H_4NH_2CH_2NH_2 + C_2H_4O_2 + H_2O.$$

p. Amidobenzylamin $C_6H_4NH_2CH_2NH_2$ ist eine wohl ausgesprochene Base von stark alkalischer Reaktion, welche bei 268—270° siedet; es zieht wie das Benzylamin mit grosser Begierde Kohlensäure aus der Luft an.

Auramin.[1])

Gleiche Teile von Tetramethyldiamidobenzophenon, Salmiak und Chlorzink werden gut gemischt und in einer Porzellanschale auf dem Oelbade auf 150—160° erwärmt. Schon unter 100° beginnt das Gemenge zu schmelzen und die ganze Masse nimmt eine dunkelgelbe bis braune Farbe an. Nach ca. $1^1/_2$ bis 2 Stunden ist die Farbstoffbildung beendigt, was man leicht daran erkennt, dass sich eine Probe des Schmelzproduktes nahezu vollständig in Wasser löst.

[1]) W. Fehrmann, B. XX, 2847.

Die nach dem Erkalten fest gewordene Schmelze wird gepulvert, vom Chlorzink und überschüssigem Salmiak mit etwas kaltem, salzsäurehaltigem Wasser befreit und schliesslich der Farbstoff in warmes Wasser aufgenommen. Aus der gelben, filtrierten Lösung scheidet sich das salzsaure Auramin beim Eintragen von Kochsalz in Flocken aus, welche abfiltriert und durch Umkristallisation aus auf 60—70° erwärmtem Wasser rein als schöne gelbe, goldglänzende Blättchen erhalten werden können.

Die Reaktion verläuft im Sinne nachstehender Gleichung:

$$2\,[CO\,C_6H_4N(CH_3)_2] + NH_4Cl = C_{17}H_{21}N_3HCl + H_2O.$$

Auf Zusatz von Ammoniak zu einer wässerigen und mit Eis gekühlten Lösung des salzsauren Auramins, scheidet sich ein flockiger, kaum gelblich gefärbter Niederschlag aus; derselbe wird filtriert, gewaschen und in kaltem Alkohol aufgenommen, aus welcher Lösung beim freiwilligen Verdunsten das Auramin in citronengelben Blättchen anschiesst.

$$\text{Auramin } C_{17}H_{21}N_3 = \begin{matrix} C_6H_4N(CH_3)_2 \\ CNH \\ C_6H_4N(CH_3)_2 \end{matrix}$$

ist eine Base, welche frisch gefällt farblos erscheint, aber am Licht sich rasch gelb färbt.

Das Auramin schmilzt bei 136 ° und ist in Alkohol und Aether leicht löslich.

Azobenzol.[1])

100 gr Nitrobenzol werden in einem Kolben unter Erwärmen in Alkohol gelöst und mit Natronlauge und Zinkstaub reduziert:

$$2(C_6H_5N_2O) + 4H_2 = \begin{matrix} C_6H_5 \,.\, N \\ \| \\ C_6H_5 \,.\, N \end{matrix} + 4H_2O$$

Nach Beendigung der Reduktion leitet man Stickstofftrioxyd ein, um das zugleich entstandene Hydrazobenzol zu oxydieren. —

Azobenzol $C_6H_5N = N \,.\, C_6H_5$ kristallisiert aus Alkohol oder Ligroin in gelblichroten, grossen, monoklinen Blättern, welche bei 68 ° schmelzen; sie riechen schwach nach Rosen.

Es siedet bei 293, sein Dampf hat nach Hofmann[2]) ein spec. Gew. 6,5. — Löst man Azobenzol in Chloroform auf und setzt Brom hinzu, so scheidet sich ein dunkelroter, in grossen Prismen kristallisierender Körper — das Additionsprodukt $C_{12}H_{10}N_2Br_6$ aus.

---

[1]) Alexejew. Rosoe-Schorlemmer II. 261.

[2]) A. W. von Hofmann, Ann. Chem. Pharm. 114. 362.

Azonaphtalin.[1])

1 Teil Amidoazonaphthalinsulfat wird mit 6 Teilen Schwefelsäure, die mit 25 Teilen Wasser zu verdünnen ist, in einem Mörser fein angeschlemmt; das Gemisch wird in einen Kolben gegossen und hierzu nach und nach etwas mehr als die berechnete Menge Natriumnitrat hinzugefügt. Nach ca. 12stündigem Stehenlassen bei einer Temperatur von 10—15° verwandeln sich die ursprünglichen Kristalle in eine braune, flockige Substanz; dieselbe wird filtriert, zuerst mit Wasser, dann mit Aether-Alkohol gewaschen und schliesslich mit etwa 60 Teilen 95% Alkohol einige Stunden gekocht. Alsdann wird wieder filtriert und zu der filtrierten Lösung Wasser hinzugefügt; es fällt ein brauner, flockiger Körper aus, welcher zur weiteren Reinigung mit Alkohol und Tierkohle gekocht werden muss. Beim vorsichtigen Versetzen dieser alkoholischen Lösung mit Wasser erhält man dann das Azonaphtalin in feinen gelbroten Nadeln, welche zur weiteren Reinigung mehrfach aus Eisessig umkristallisiert werden können.

Azonaphtalin $C_{20}H_{14}N_2$ ist unlöslich in Wasser, etwas in Alkohol, leicht in heissem Eisessig und Amylalkohol, sehr leicht in Benzol. Es schmilzt bei 130° und sublimiert schon unter-

[1]) Nietzki und Goll, B. XVIII. 297.

halb seines Schmelzpunktes in dünnen gelben Blättchen, welche beim Reiben eine zinnoberrote Farbe annehmen.

Azoxybenzol.[1]

Zu 60 Teilen reinem Nitrobenzol fügt man in einem grossen Kolben 20 Teile Natrium in 500 Teilen Methylalkohol und erhitzt dieses Gemenge ca. 5 bis 6 Stunden auf dem Wasserbade am Rückflusskühler. Alsdann destilliert man den überschüssigen Methylalkohol ab, wäscht den Rückstand mit Wasser aus und kristallisiert aus Alkohol um. Man erhält so 90 bis 92 % der theoretischen Ausbeute.

Die Reaktion verläuft nach folgender Gleichung:

$$4\,C_6H_5NO_2 + 3\,CH_3ONa = 3\,HCO_2Na + 3\,H_2O + 2\,C_{12}H_{10}N_2O.$$

Azoxybenzol $\begin{matrix} C_6H_5N \\ | \\ C_6H_5N \end{matrix} > O$

kristallisiert in langen gelben Nadeln, schmilzt bei 36° zu einer gelben, stark lichtbrechenden Flüssigkeit, die beim Erkalten strahlig erstarrt. Es ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Bei der Destillation zerfällt es in Azobenzol und Anilin. Durch Natriumamalgam in alkalischer Lösung wird es zu Azo-

[1]) Klinger B. XV. 886.

Digitized by Google

benzol und Hydrazobenzol reduziert; durch Zinnchlorid in saurer Lösung dagegen in Anilin übergeführt. Mit konzentrierter Schwefelsäure wird es in das isomere Oxyazobenzol[1]) verwandelt.

$$\begin{matrix} C_6H_5N \\ C_6H_5N \end{matrix} > O = \begin{matrix} C_6H_5 - N \\ C_6H_4OH\,N \end{matrix}$$

Benzaldehyd.[2])

2 Teile Benzylchlorid werden in einem Kolben mit 3 Teilen Kupfernitrat und 10 Teilen Wasser gemischt und unter Einleitung von Kohlensäure mehrere Stunden am Rückflusskühler gekocht. Alsdann entfernt man den Kühler, destilliert bis zur Hälfte ab und trennt im Destillationsrückstand mittelst Scheidetrichter das ausgeschiedene Oel vom Wasser, welches durch wiederholte Destillation gereinigt werden kann. Der Prozess verläuft nach folgender Gleichung:

$$2\,C_6H_5CH_2Cl + O_2 = 2\,HCl + 2\,C_6H_5CHO.$$

Benzaldehyd, Bittermandelöl C_6H_5CHO ist eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit von bekanntem, charakteristischen Geruch und brennend aromatischem Geschmack, welche bei 179° siedet. Er löst sich in 300 Teilen Wasser

---

[1]) Wallach und Belli B. XIII. 525.

[2]) Grimaux und Lauth, Bull. soc. chim. 7. 106.

und mischt sich mit Alkohol und Aether. Sein spez. Gew. ist 1,0504. Im übrigen zeigt er alle Eigenschaften eines Aldehyds, d. h. er bildet durch Oxydation Benzoësäure:

$$C_6H_5CHO + O = C_6H_5COOH.$$

Benzamid.[1])

Gleiche Moleküle Benzoësäure und Rhodanammonium werden in einem zugeschmolzenen Rohre 5 bis 6 Stunden lang auf 170° erhitzt; nach dem Erkalten des Rohrs wird dasselbe vorsichtig geöffnet und seines Inhaltes befreit. Man wäscht dann das so erhaltene Produkt mit Ammoniak aus, und kristallisiert aus siedendem Wasser um. Die Reaktion verläuft im Sinne nachstehender Gleichung:

$$C_6H_5COOH + NH_4SCN = C_6H_5CO_2NH_2 + H_2O + CO_2 + H_2S + NH_3.$$

Benzamid $C_6H_5CONH_2$ kristallisiert in perlmutterglänzenden Blättchen, schmilzt bei 128°. Es ist kaum löslich in kaltem Wasser, leichter in siedendem, besonders ammoniakhaltigem; leicht löslich in Alkohol und Aether und kochendem Benzol, dagegen sehr wenig in kaltem. Es siedet gegen 280°, doch wird hierbei etwa ein kleiner Teil in Wasser und Benzonitril zersetzt. Beim

[1]) Kekulé. B. VI. 113.

Kochen mit starker Kalilauge oder Salzsäure wird es in Ammoniak und Benzoësäure zerlegt.

$$C_6H_5CONH_2 + H_2O = C_6H_5COOH + NH_3.$$

Benzidin.[1])

100 gr Azobenzol werden in einem Kolben in heissem Alkohol gelöst und die Lösung allmählich mit einer Lösung von 76 gr Zinn in konzentrierter Salzsäure versetzt; alsdann destilliert man den Alkohol ab und versetzt den Rückstand mit verdünnter Schwefelsäure. Hierdurch wird Benzidinsulfat $C_{12}H_{12}N_2 . H_2SO_4$ gefällt, während das isomere Diamidodiphenyl in Lösung geht. Das Benzidinsulfat wird mit Ammoniak zerlegt und das freie Benzidin durch Umkristallisation aus Wasser gereinigt. Der Prozess verläuft nach folgender Gleichung:

$$\begin{matrix} C_6H_5N \\ \| \\ C_6H_5N \end{matrix} + H_2 = \begin{matrix} C_6H_4NH_2 \\ | \\ C_6H_4NH_2. \end{matrix}$$

Man kann Benzidin auch aus Hydrazobenzol darstellen, indem man dasselbe längere Zeit mit Salzsäure oder Schwefelsäure stehen lässt:

$$\begin{matrix} C_6H_5NH \\ | \\ C_6H_5NH \end{matrix} = \begin{matrix} C_6H_4 . NH_2 \\ | \\ C_6H_4 . NH_2. \end{matrix}$$

---

[1]) Schmidt, Schultz, A. 207, 330.

Benzidin $C_{12}H_8(NH_2)_2$ kristallisiert in silberglänzenden Blättchen, welche bei 122° schmelzen und bei 360° unter teilweiser Zersetzung sieden. Es ist sehr wenig löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in heissem; ferner leicht löslich in Alkohol und noch leichter in Aether. Versetzt man eine Lösung von Benzidin in Schwefelkohlenstoff mit ganz verdünntem Bromwasser, so färbt sich das Bromwasser intensiv blau, dann intensiv grün und durch mehr Bromwasser wird dann die wässrige Schicht farblos, während der Schwefelkohlenstoff sich tief dunkelrot färbt. Es ist dies eine sehr empfindliche Reaktion.

Benzilsäure.[1])

30 gr Benzoïn und 40 gr Kalihydrat werden mit $^1/_2$ l Wasser im geräumigen Kolben im Luftstrom erhitzt. Nach circa 5 Stunden ist alles in Lösung gegangen; dieselbe wird nach dem Erkalten mit Aether ausgeschüttelt und nun mit Kalihydrat versetzt. Hierbei scheidet sich benzilsaures Kalium in perlmutterglänzenden Blättchen ab; man filtriert dann am besten mit Hilfe einer Saugpumpe, wäscht mit Kalilauge aus und zersetzt das Kaliumsalz mit Schwefelsäure. Der Prozess verläuft nach nachstehenden Gleichungen:

---

[1]) H. Klinger. B. XIX. 1868.

1) $C_6H_5CHOH \cdot COC_6H_5 + KOH =$
$C_6H_5COH\,C_6H_5\,COOK.$

2) $2\,C_6H_5COHC_6H_5COOK + H_2SO_4 =$
$K_2SO_4 + 2\,C_6H_5COHC_6H_5COOH.$

Benzilsäure $(C_6H_5)_2\,COHCOOH$ ist sehr schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heissem Wasser, in Alkohol und Aether; sie kristallisiert in kleinen monoklinen Kristallen, welche bei 150° schmelzen; bei höherer Temperatur nimmt sie eine tiefrote Farbe an. Sie schmeckt bitter. Benzilsäure löst sich in Vitriolöl mit Purpurfarbe. Beim mehrstündigen Erhitzen auf 180° entsteht unter anderem Dibenzilsäure.

Benzoësäure.[1])

100 gr Benzylchlorid werden in einem 1 l haltenden Glaskolben mit 300 gr Salpetersäure vom spezifischen Gewicht 1,315 und 200 Teilen Wasser am Rückflusskühler etwa 10 Stunden auf dem Sandbade gekocht, bis der Geruch nach Benzylchlorid und Bittermandelöl verschwunden ist und die Flüssigkeit beim Erkalten zu einer kristallinischen Masse ohne Oeltropfen erstarrt. Zur weiteren Reinigung kann man die so erhaltene kristallinische Masse in heissem Alkohol lösen, aus welchem dann beim langsamen Verdunsten

[1]) Lunge u. Petri. B. X, 1275.

die Benzoësäure in glänzenden, flachen, monoklinen Blättern oder Nadeln anschiesst. Die Reaktion verläuft im Sinne nachstehender Gleichung:

$$C_6H_5CH_2Cl + O_2 = HCl + C_6H_5COOH.$$

Benzoësäure C_6H_5COOH schmeckt stechend sauer und erzeugt im Schlunde ein eigentümliches Kratzen — ihr Dampf reizt stark zu Husten und greift die Augen heftig an. Sie schmilzt bei 121°, verflüchtigt sich schon bei 100°, sublimiert rasch bei 140° und siedet bei 249°. Sie ist in Wasser, Alkohol, Aether, Chloroform und Schwefelkohlenstoff leicht löslich. Wenn man ein Gemenge von Benzoësäure und gelöschtem Kalk der Destillation unterwirft, so tritt Zersetzung ein in Kohlendioxyd und Benzol

$$C_6H_5COOH + CaO = C_6H_6 + CO_2 + CaO.$$

Benzonitril.[1])

50 gr kristallisierter Kupfervitriol werden in 300 gr Wasser in einem Kolben durch Erwärmen gelöst und der heissen Lösung 56 gr 90prozentiges Cyankalium hinzugesetzt. Der anfänglich unter Cyangasentwickelung entstandene Niederschlag löst sich bald wieder auf, worauf man zu der in einem Kolben mit Rückflusskühler und Scheidetrichter befindlichen und auf ca. 90° erwärmten

[1]) Sandmeyer, B. XVII. 26. 53.

Lösung unter tüchtigem Umschütteln langsam eine Diazobenzolchloridlösung einfliessen lässt. Letztere bereitet man sich durch Mischen von 14 gr Natriumnitrit, gelöst in 40 gr Wasser, mit der Lösung von 18,6 gr Anilin in 160 gr Wasser und 41,2 gr Salzsäure vom spezif. Gewicht 1,17. Alsdann unterzieht man das ganze Gemisch der Destillation, das übergehende Oel wird mit Aether extrahiert, mit Natronlauge und verdünnter Schwefelsäure gewaschen und fraktioniert. Man erhält so 63 % der theoretischen Ausbeute.

Man kann Benzonitril auch leicht aus Benzoësäure darstellen,[1]) indem man 2 Mol. Benzoësäure mit 1 Mol. Bleithiocyanat destilliert. Die Reaktion verläuft nach folgender Gleichung:

$$2\ C_6H_5\ .\ COOH + Pb(SCN)_2 = 2\ C_6H_5CN + PbS + H_2S + CO_2.$$

Benzonitril $C_6H_5\ .\ CN$ ist eine bewegliche Flüssigkeit, welche nach Bittermandelöl riecht, bei 191° siedet; in einem Gemische von Aether und festem Kohlendioxyd erstarrt es zu einer kristallinischen Masse, welche bei —17° schmilzt. Es ist mit Alkohol und Aether mischbar und löst sich in circa 100 Teilen Wasser. Durch Kochen mit Alkalien wird es zu Benzoësäure verseift:

$$C_6H_5CN + 2\ H_2O = C_6H_5COOH + NH_3.$$

---

[1]) Kriess. B. XVII. 1766.

Durch Zink und Salzsäure in alkoholischer Lösung wird es in Benzylamin übergeführt.

$$C_6H_5CN + 2H_2 = C_6H_5CH_2NH_2.$$

Benzoylessigäther.[1])

140 gr (1 Mol.) alkoholfreies Natriumaethylat werden mit 300 gr (1 Mol.) Benzoëäther in einem Kolben auf dem Wasserbade erhitzt, bis die anfangs dünnflüssige Mischung sich in einen kompakten, bräunlichgefärbten Kuchen verwandelt hat. Dieser wird mit 350 gr Essigäther gut durchgemischt und das Ganze 15 Stunden lang auf dem Wasserbade am Rückflusskühler erwärmt. Die erkaltete Masse wird dann mit 150 gr Eisessig und schliesslich mit Wasser versetzt, das dadurch ausgefallene Oel mit Sodalösung gewaschen, über Potasche getrocknet und bei sehr niedrigem Druck (20 mm) fraktioniert. Das zwischen 165°—175° übergehende Produkt ist reiner Benzoylessigäther. Die Ausbeute an reinem Aether beträgt circa 100 gr, d. h. 33 % vom Gewicht des angewandten Benzoëäthers.

Der Prozess verläuft im Sinne nachstehender Gleichungen:

$$1)\ C_6H_5COOC_2H_5ONa + CH_3COOC_2H_5 = 2\,C_2H_5OH + C_6H_5C(ONa)CHCOOC_2H_5.$$

[1]) L. Claiser u. O. Lowman. B. XX. 653.

2) $C_6H_5C(ONa)CH\,COOC_2H_5 + CH_3COOH =$
$C_6H_5C(OH)CH\,COOC_2H_5 + CH_3COO\,Na$
$\|$
$C_9H_7O_3C_2H_5.$

Benzoylessigsäureaethylester $C_9H_7O_3C_2H_5 =$ Benzoylessigäther ist eine nach Acetessigester riechende Flüssigkeit, welche bei ca. 170° fast unzersetzt siedet. Die Lösung in verdünntem Alkohol wird durch Eisenchlorid violettrot gefärbt. Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure zerfällt er in Kohlendioxyd, Alkohol und Acetophenon $CH_3COC_6H_5$.

Benzylacetamid.[1])

20 gr Benzylamin werden mit einem Ueberschuss von Eisessig in einem Kolben am Rückflusskühler drei Stunden lang im Sieden erhalten. Die dadurch entstandene Acetverbindung kann durch Destillation gereinigt werden; da der Siedepunkt jenseits 300° liegt, so kann die Destillation ohne Wasserkühlung, nur mit einem einfachen Kühlrohr vorgenommen werden. Die Ausbeute ist quantitativ. Der Prozess verläuft nach folgender Gleichung:

$C_6H_5CH_2NH_2 + CH_3COOH = H_2O +$
$C_6H_5CH_2\,NH\,(C_2H_3O).$

---

[1]) Rudolph. B. XII. 1297. — Amsel, Ing.-Dissert. Berlin 1887. 18.

Benzylacetamid $C_6H_5CH_2NH(C_2H_3O)$ kristallisiert aus Wasser und Ligroin in feinen Kristallen, die bei 60—61° schmelzen; es ist in Alkohol und Aether leicht, in Wasser und Ligroin etwas schwerer löslich. —

Benzylalkohol.[1])

100 gr Benzaldehyd werden in einem grösseren Kolben mit einer Lösung von 90 gr Aetzkali in 60 gr Wasser so lange geschüttelt, bis sich eine bleibende Emulsion bildet; alsdann setzt man dem Kristallbrei, der sich durch Ausscheidung von Kaliumbenzoat nach längerem Stehen bildet, so viel Wasser zu, dass eine klare Lösung erfolgt. Diese so erhaltene wässrige Lösung bringt man in einen Scheidetrichter und entzieht derselben durch Ausschütteln mit Aether den entstandenen Benzylalkohol. Den Aether destilliert man dann ab und reinigt den Rückstand, ohne ihn zu trocknen, durch Rektifikation. Man erhält so 92% der theoretischen Ausbeute. Seine Entstehung aus Benzaldehyd erklären uns folgende Gleichungen:

1) $2(C_6H_5CHO) + KOH = C_6H_5COOK + C_6H_5CH_2OH.$

2) $C_6H_5COOK + 2H_2O = C_6H_5CH_2OH + O_2 + KOH.$

[1]) Friedel. Ann. Chem. Pharm. 169. 289. — R. Meyer. B. IV. 2394.

Benzylalkohol $C_6H_5CH_2OH$ ist eine schwach aromatisch riechende Flüssigkeit, welche bei 206° siedet, und die bei 15° ein spezifisches Gewicht von 1,0507 besitzt.[1]) Von verdünnter Salpetersäure wird der Benzylalkohol zu Bittermandelöl:

$$C_6H_5CH_2OH + O = C_6H_5CHO + H_2O$$

von Chininsäure zu Benzoësäure oxydiert:

$$C_6H_5CH_2OH + O_2 = C_6H_5COOH + H_2O.$$

Bei der Destillation mit alkoholischer Kalilauge werden nach Canizzaro Toluol und Benzoësäure gebildet.

$$3\,C_6H_5CH_2OH + KOH = 2\,C_7H_8 + C_6H_5COOK + 2H_2O.$$

Benzylamin.[2])

1 Mol. Phenylessigsäureamid wird mit 1 Mol. Brom übergossen und hierzu eine 5prozentige Lösung von Alkali (4 mol. NaOH) unter Umschütteln und Kühlung hinzugefügt. Es empfiehlt sich nicht mehr als 30 gr Amid auf einmal in Arbeit zu nehmen und alsdann diese ganze Operation in einem Literkolben zu vollziehen. — Durch das so erhaltene Gemisch braucht man nur Wasser-

---

[1]) Kopp. Ann. 94. 311.

[2]) A. W. von Hofmann. B. XVIII. 2738.

dampf zu leiten, um reichliche Mengen Benzylamin überzutreiben. Es muss indes bemerkt werden, dass aber hierbei stets Nebenreaktionen eintreten; während in der aliphatischen Reihe vorzugsweise die Aminbildung von der Entstehung des Cyansäureäthers, des gemischten Harnstoffes und stellenweise auch des Nitrils begleitet ist, macht sich bei Darstellung des Benzylamins hauptsächlich das Isonitril, welches in geringer Menge entsteht, durch seinen höchst charakteristischen Geruch kenntlich. Gleichzeitig soll nicht unerwähnt bleiben, dass, wie Hofmann gefunden hat, bei dieser Amindarstellung stets etwas Brom in den Benzolkern hineingeht. Hofmann entfernt das Brom durch Natriumamalgam in schwach salzsaurer Lösung. Auf diese Weise kann ein nach dem Trocknen über Aetzkali konstant bei 184°—185° siedendes Benzylamin erhalten werden, welches absolut frei von Brom ist.

Die Ausbeute ist eine recht erhebliche; man erhält aus 30 gr Amid 14 gr Benzylamin, das heisst 60% der theoretischen Ausbeute.

Das Amin bildet sich nach der Gleichung:

$$C_6H_5CH_2CONH_2 + BrBr + 4NaOH = C_6H_5CHN_2H_2 + 2NaBr + Na_2CO_3 + 2H_2O.$$

Benzylamin $C_6H_5CH_2NH_2$ ist flüssig, siedet bei 183° und besitzt bei 14° ein spez. Gewicht von 0,989. Es ist eine starke Base, welche mit Wasser, Alkohol und Aether in jedem Verhältnis

mischbar ist; aus der wässrigen Lösung wird es durch Natronlauge abgeschieden. Bei Berührung mit Salzsäure entwickeln sich Nebel wie beim Ammoniak; es zieht aus der Luft mit grosser Begierde Kohlensäure an. —

Benzylchlorid.[1])

200 gr Toluol werden in einem Kolben auf einem Chlorcalciumbade zum Sieden erhitzt und in diese siedende Lösung unter Beibehaltung der Siedetemperatur Chlor eingeleitet. Es entsteht so Benzylchlorid, Benzalchlorid und Benzotrichlorid, welche durch fraktionierte Destillation von einander getrennt werden können. Die Chloride entstehen nach folgenden Gleichungen:

1. $C_6H_5CH_3 + Cl_2 = C_6H_5CH_2Cl + HCl.$
2. $C_6H_5CH_3 + 2\,Cl_2 = C_6H_5CHCl_2 + 2\,HCl.$
3. $C_6H_5CH_3 + 3\,Cl_2 = C_6H_5CCl_3 + 3\,HCl.$

Benzylchlorid $C_6H_5CH_2Cl$ ist eine farblose, stechend aromatisch riechende Flüssigkeit, deren Dampf heftig zu Thränen reizt und die Schleimhäute aufs Empfindlichste angreift. Es siedet bei 176°, beim Kochen mit Wasser wird es in Salzsäure und Benzylalkohol gespalten.

$$C_6H_5CH_2Cl + HOH = HCl + C_6H_5CH_2OH.$$

[1]) Beilstein und Geitner, Ann. 139. 337.

Mit rauchender Salpetersäure behandelt, entsteht Nitrobenzylchlorid.

Benzalchlorid $C_6H_5CHCl_2$ ist eine farblose Flüssigkeit, welche bei 206° siedet; in der Kälte riecht es nur schwach, beim Erhitzen aber durchdringend und seine Dämpfe reizen heftig zu Thränen. — Beim Erhitzen mit Wasser auf 120° entsteht Bittermandelöl:

$$C_6H_5CHCl_2 + HOH = C_6H_5COH + 2\,HCl.$$

Benzotrichlorid $C_6H_5CCl_3$ ist eine stark lichtbrechende, eigentümlich stechend riechende Flüssigkeit, welche bei 213° siedet. Beim Erhitzen mit Wasser auf 150° verwandelt es sich in Benzoësäure:

$$C_6H_5CCl_3 + \begin{matrix} HOH \\ HOH \end{matrix} = C_6H_5COOH + 3\,HCl.$$

Mit rauchender Salpetersäure bildet es Metanitrobenzoësäure.

Carbostyril.[1]

Aequivalente Mengen von Chlorchinolin und festem Acetamid werden in einem Kolben am Rückflusskühler mehrere Stunden erwärmt. Das erhaltene Produkt wird aus Wasser umkristallisiert und das Carbostyril so in kleinen, weissen Nädel-

[1] F. Muhlert, B. XX. 1551.

chen erhalten. Die Reaktion verläuft im Sinne nachstehender Gleichung:

$$C_9H_6NCl + C_2H_3O \cdot NH_2 = C_9H_6NOH + C_2H_3N.$$

Carbostyril C_9H_7NO schmilzt bei 199°; es lässt sich aus heissem Wasser umkristallisieren, löst sich leicht in Salzsäure und kann daraus durch Natronlauge gefällt werden.

Carvakrol = Oxycymol.[1]

50 gr Carvol werden mit 50 gr käuflichem Kümmelöl verdünnt und nach Hinzufügung von 12 gr glasiger Phosphorsäure in einem Kolben am Rückflusskühler 3—4 Stunden lang zum Sieden erhitzt. Die anfangs wasserhelle oder nur schwach gelbliche Flüssigkeit färbt sich dabei immer dunkler, indem ein Teil verharzt und wird schliesslich nach Beendigung der Reaktion tief rotbraun. Es ist zweckmässig, die jetzt dicke Flüssigkeit noch warm aus dem Kolben abzuziehen, da beim Erstarren der Phosphorsäure das Gefäss gewöhnlich springt. Das filtrierte Oel wird destilliert und der zwischen 232—237° C. übergehende Anteil besonders aufgefangen. Durch wiederholte fraktionierte Destillation kann man das Carvakrol dann vollständig rein erhalten.

---

[1]) S. Lustig, Berichte XIX. S. 11.

Carvakrol $C_{14}H_{22}O_2 =$

$CH_3CH_2CH_2C_6H_3(CH_3)OH\,CH_3 : OH : C_3H_7$

ist ein dickflüssiges Oel, welches bei 20° erstarrt, bei 0° schmilzt und bei 237° siedet. Die alkalische Lösung wird durch Eisenchlorid grün gefärbt.

Chinolin.[1])

In einem $1^1/_2$ l fassenden Kolben werden 38 gr Anilin, 24 gr Nitrobenzol und 120 gr Glycerin mit 100 gr gewöhnlicher Schwefelsäure gemengt und am Rückflusskühler zunächst mässig erwärmt und dann 1 Stunde gekocht. Nach dem Erkalten wird das Produkt mit Wasser verdünnt und zur Abscheidung des unangegriffenen Nitrobenzols Wasserdampf hindurchgeleitet; dann versetzt man den Rückstand mit Alkali und treibt das Chinolin mit Wasserdämpfen über. Zur Reinigung wird dasselbe fraktioniert und dann durch Lösen in 6 Teilen Alkohol und Zufügen von einem Mol. Schwefelsäure als dessen Sulfat niedergeschlagen. Das Chinolin bildet sich nach folgender Gleichung:

$$C_6H_5NH_2 + C_3H_8O_3 = 3\,H_2O + H_2 + C_9H_7N.$$

Chinolin $C_6H_4N = CH = CH = CH$ ist eine bewegliche, stark lichtbrechende, farblose Flüssigkeit, welche bei 237° siedet, bei längerem Stehen

[1]) Skraup, B. XIV. 1002.

verharzt und sich am Lichte bräunt; es reagiert stark alkalisch und bildet mit Säuren Salze.

Beim Kochen mit Ammoniak und Zinkstaub werden Hydrochinolin und Tetrahydrochinolin gebildet.

Chinon.[1])

1 Teil Anilin wird in einem Becherglase mit 8 Teilen Schwefelsäure und 30 Teilen Wasser gelöst und allmählich unter Kühlung mit 2,5 Teilen Kaliumbichromat versetzt. Zu der nun erhaltenen braunen Lösung fügt man noch 1 Teil Kaliumbichromat hinzu und erwärmt einige Stunden auf ca. 35°. Nach dem Erkalten schüttelt man mit Aether aus, aus welchem man beim Verdunsten das Chinon in goldgelben Blättern erhält.

Die Reaktion verläuft im Sinne nachstehender Gleichung:

$$2\,C_6H_5NH_2H_2SO_4 + 6\,O_2 = 2\,C_6H_4{<}\begin{matrix}O\\|\\O\end{matrix} + 3\,H_2O + N_2O_5 + 2\,H_2SO_4.$$

Chinon $C_6H_4O_2$ kristallisiert aus Ligroin in gelben Prismen, welche bis 116° schmelzen; es ist leicht löslich in heissem Weingeist, Aether und Ligroin. In Wasser gelöstes Chinon ist leicht durch einen Tropfen alkoholischer Hydrocoerolignonlösung nachzuweisen, die Lösung wird bei

---

[1]) Nietzki, B. X. 1934.

Anwesenheit von Chinon sofort gelbrot. Seine wässerige als auch seine alkalische Lösung färben sich der Luft ausgesetzt dunkelbraun bis dunkelgelbrot. —

Künstliches Cocaïn.[1]

Benzoyl-Ecgonin wird mit Jodmethyl in geringem Ueberschusse und etwa dem gleichen Volumen Methylalkohol im zugeschmolzenen Rohre auf 100° erhitzt. Nach dem Erkalten wird die Röhre vorsichtig geöffnet und deren Inhalt auf dem Wasserbade zur Entfernung des überschüssigen Jodmethyls und Methylalkoholes eingedampft. Das so erhaltene braune syrupartige Produkt wird nun mit Wasser behandelt, wobei das jodwasserstoffsaure Cocaïn langsam zu braunen Kristallen erstarrt; nach mehrfachem Umkristallisieren aus Wasser und Alkohol erhält man feine, biegsame, gelbe Nadeln. Zur weiteren Reinigung schüttelt man die wässerige Lösung mit feuchtem Silberoxyd unter gelindem Erwärmen und filtriert nach vollständigem Erkalten. Hierauf wäscht man mit wenig kaltem Wasser aus und zieht mit heissem Alkohol aus, aus welchem dann das Cocaïn in grossen tafelförmigen Kristallen erhalten wird.

Die Reaktion wird durch nachstehende Gleichung veranschaulicht:

---

[1]) W. Merck, B. XVIII. 2265.

$$C_{16}H_{19}NO_4 + CH_3J + CH_3OH =$$
$$C_{17}H_{21}NO_4 + H_2O + CH_3J.$$

Cocaïn $C_{17}H_{21}NO_4$ schmilzt bei 98° und ist leicht löslich in Aether und heissem Alkohol. Es schmeckt bitter und reagiert alkalisch; beim Erwärmen mit Salzsäure zerfällt es in Methylalkohol, Benzoësäure und Ecgonin.

o. Cumarsäure.[1])

1 Teil o. Amidozimmtsäure wird unter guter Abkühlung in 30 Teilen Wasser und 1 Teil Schwefelsäure gelöst und zu dieser gut gekühlten Lösung etwas weniger als die theoretische Menge Natriumnitrit hinzugesetzt; alsdann wird zum Sieden erhitzt. Nach einiger Zeit scheidet sich die Cumarsäure aus, welche man abfiltriert und aus Wasser umkristallisiert.

Die Reaktion verläuft im Sinne nachstehender Gleichung:

$$C_6H_4NH_2CH : CH \,.\, COOH + H_2O =$$
$$C_6H_4OH \,.\, CH : CH \,.\, COOH + NH_3.$$

o. Cumarsäure $OHC_6H_4 \,.\, CH : CH \,.\, COOH$ kristallisiert in langen Nadeln, welche bei 207 bis 208° schmelzen. Sie ist sehr wenig löslich in kaltem Wasser, leichter in kochendem und in

[1]) E. Fischer, Kurel. Ann. 222. 274.

Alkohol, sehr schwer löslich in Aether, vollständig unlöslich in Chloroform und Schwefelkohlenstoff. Sie ist mit Wasserdämpfen nicht flüchtig und lässt sich zwischen zwei Uhrgläsern sublimieren. Beim Schmelzen mit Kali zerfällt sie in Essigsäure und Salicylsäure.

p. Cumarsäure.[1])

5 Teile Paraoxybenzaldehyd werden mit 8 Teilen entwässertem, essigsaurem Natrium und 10 Teilen Essigsäureanhydrid in einem zugeschmolzenen Rohre 12 Stunden lang auf 175° erhitzt. Nach dem Erkalten des Rohres wird der ganze Rohrinhalt einige Zeit mit Kalilauge gekocht und die Paracumarsäure durch Salzsäure abgeschieden. Um dieselbe vom beigemengten Aldehyd zu befreien, löst man sie in Aether und schüttelt mit einer wässerigen Natriumbisulfitlösung aus. Man erhält auf diese Weise 70% vom angegebenen Aldehyd.

Der chemische Prozess vollzieht sich gemäss nachstehender Gleichung:

$$C_6H_4OH\,CHO + C_2H_3O_2Na + (C_2H_3O)_2O = C_6H_4OH\,.\,CH:CH\,.\,COOH + CH_3COO\,.\,Na + CH_3COOH.$$

Paracumarsäure $C_6H_4 < \begin{matrix} CH = CH\,COOH \\ OH \end{matrix}$

---

[1]) G. Geigel, B XX. 2529.

kristallisiert in langen, dünnen, weissglänzenden Nadeln, welche bei 206° schmelzen. Sie ist sehr wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in heissem, sehr leicht in heissem Alkohol und Aether; sehr wenig löslich in Benzol, unlöslich in Ligroin. — Die alkalische Lösung gibt mit Eisenchlorid eine dunkelgelbbraune Färbung. Beim Schmelzen mit Kali oder Natron entsteht p. Oxybenzoësäure.

Cyanamid.[1])

In eine kalt bereitete, nicht ganz gesättigte wässerige Lösung von Thioharnstoff, welchem man noch eine kleine Menge von Ammoniumrhodanid hinzufügt, trägt man portionsweise frisch gefälltes, feuchtes Quecksilberoxyd, welches man leicht durch Fällen einer siedenden Sublimatlösung mit Natronlauge, Kochen des Niederschlags mit überschüssigem Natron und sorgfältiger Auskochung desselben mit Wasser erhält, ein. Sobald ein Tropfen der Flüssigkeit mit ammoniakalischer Silberlösung keinen Niederschlag von Schwefelsilber mehr giebt, wird filtriert; alsdann dampft man das Filtrat bis auf ein kleines Volumen ein und lässt dasselbe im Vacuum über Schwefelsäure eintrocknen. Den Rückstand nimmt man mit Aether auf, aus welchem beim Verdunsten das Cyanamid kristallinisch erhalten werden kann.

---

[1]) Frank, B. XVIII. 461.

Die Reaktion verläuft nach folgender Gleichung:

$$CS(NH_2) + HgO = CN NH_2 + HgS + H_2O.$$

Cyanamid $CN NH_2$ ist an der Luft zerfliesslich, äusserst leicht löslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol und Aether, wenig löslich in Schwefelkohlenstoff, Chloroform und Benzol; es bildet farblose Kristalle, welche bei 40° schmelzen. Beim längeren Aufbewahren oder beim Erhitzen über den Schmelzpunkt geht es in das polymere Dicyandiamid über. Setzt man einer ätherischen Cyanamidlösung etwas Salpetersäure zu, so scheidet sich salpetersaurer Harnstoff aus.

$$CN NH_2 + H_2O + HNO_3 = CO{<}^{NH_2}_{NH_2} \; HNO_3$$

Diazoamidobenzol.[1]

100 Teile Anilin werden in 15 Teilen englischer Schwefelsäure und etwa 1500 Teile Wasser gelöst; sobald die Lösung die Temperatur 27° C besitzt, wird sie unter starkem Umschütteln allmählich mit einer Lösung von 18 Teilen käuflichen Natriumnitrits vermischt. Sollte die Temperatur während dieser Operation über 30° steigen, so soll man durch Eintragen von kleinen Eisstückchen kühlen, bis die Temperatur etwa 15 Minuten auf 27° bleibt. Sinkt dieselbe unter

[1]) W. Städel, H. Bauer, B. XIX. 1953.

25° oder steigt sie über 35°, so fällt das Produkt unrein aus; bei gut geleiteter Operation beginnt sich sofort nach dem Eintragen des Nitrits ein gelber Niederschlag abzuscheiden, der sich noch vermehrt und nach ca. 30 Minuten fast vollständig sich abgesetzt hat. Derselbe wird filtriert, noch mit kaltem Wasser ausgewaschen und dann bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet; man erhält so 97—98% der berechneten Menge.

Der Prozess vollzieht sich nach folgender Gleichung:

$$2\,C_6H_5NH_2 + HNO_2 = C_6H_5N_2NHC_6H_5 + 2\,H_2O.$$

Diazoamidobenzol $C_6H_5N_2NHC_6H_5$ schmilzt bei 91° unter Explosion; es ist sehr leicht löslich in heissem Alkohol, Aether und Benzol, schwer in kaltem Alkohol und unlöslich in Wasser. Lässt man die alkoholische Lösung bei Gegenwart einer geringen Menge von salzsaurem Anilin stehen, so verwandelt es sich in Amidoazobenzol.

Salpetersaures Diazobenzol.[1])

100 gr salpetersaures Anilin werden in einem Kolben mit wenig Wasser übergossen und alsdann unter guter Eiskühlung salpetrige Säure, welche man sich am besten aus Arseniger Säure

[1]) Griess. Ann. Chem. Pharm. 137. 39.

und Salpetersäure herstellt, eingeleitet, bis alles gelöst ist. Den Endpunkt der Reaktion erkennt man leicht daran, dass eine Probe des Produktes mit Kalilauge behandelt, nicht mehr Anilin ausscheidet. Ergibt diese Probe, dass die Reaktion beendet ist, so filtriert man die dunkle Lösung ab und setzt Alkohol und Aether hinzu, wodurch das salpetersaure Diazobenzol als kristallinische Masse ausgeschieden wird.

Die Reaktion verläuft im Sinne nachstehender Gleichung:

$$C_6H_5NH_2H\,NO_3 + HNO_2 = C_6H_5N_2NO_3 + 2\,H_2O.$$

Das salpetersaure Diazobenzol

$$C_6H_5N_2NO_3$$

bildet lange farblose Nadeln und ist in trockenem Zustande ziemlich beständig. Beim Erhitzen explodiert es heftig. Es ist leicht in Wasser, weniger in Alkohol und nicht in Aether löslich.

Dibenzylanilin.[1]

150 Teile Benzylchlorid und 54 Teile Anilin werden in einem Kolben mit 30 Teilen Natronhydrat gemischt. Diese Mischung setzt man dann auf ein Damptbad und erwärmt unter zeitweiligem

---

[1]) C. Matzudaira B. XX. 1612.

Umschütteln ungefähr 3 Wochen lang. Dann lässt man die Mischung erkalten und presst den so erhaltenen Kuchen ab; um etwa zurückbleibendes Benzylchlorid zu entfernen, behandelt man den Kuchen mit Wasserdampf und wäscht endlich zwei bis dreimal mit warmem Wasser aus. Die so erhaltene braune Masse wird in heissem Alkohol gelöst und daraus das Dibenzylanilin durch mehrmaliges Umkristallisieren erhalten.

Der chemische Vorgang wird durch nachstehende Gleichung ausgedrückt:

$$2\,(C_6H_5CH_2Cl) + C_6H_5NH_2 = C_6H_5N(C_7H_7)_2 + 2\,HCl.$$

Dibenzylanilin $C_{20}H_{19}N = C_6H_5N(C_7H_7)_2$ ist eine schwache Base; bildet farblose nadelförmige Kristalle, welche bei 67° schmelzen. Es ist in Aether und Benzol, auch in heissem Alkohol und Eisessig sehr leicht löslich, dagegen in kaltem Alkohol und Eisessig wenig und in Wasser gar nicht löslich. Es siedet über 300° unter teilweiser Zersetzung.

Dimethylcyanursäure.[1])

2 gr Natrium werden in 15 gr absolutem Methylalkohol gelöst und in diese Lösung 15 gr Trimethylcyanursäureäther eingetragen. Die Misch-

[1]) A. W. von Hofmann, B. XIX. 2067.

ung wird dann $1^1/_2$ Stunden lang im Einschlussrohr auf 100° erhitzt; nach dem Erkalten erstarrt sie zu feinhaarigen Kristallen von dimethylcyanursaurem Natrium. Zur Gewinnung der Säure löst man das Salz in möglichst wenig Wasser und fällt mit Essigsäure. Man kann zur Reinigung aus Wasser oder Alkohol umkristallisieren oder auch in Ammoniak lösen und mit Salzsäure fällen.

Dimethylcyanursäure

$$(CH_3)_2H(CNO)_3 = (C_2N)_3(OCH_3)_2OH$$

ist in heissem Wasser und Alkohol löslich und kristallisiert in Nadeln, welche bei 222° schmelzen. In Aether ist sie unlöslich, in Ammoniak, selbst verdünntem löst sie sich zum Unterschied von Cyanursäure, leicht und kann aus dieser Lösung durch Säuren wieder kristallinisch gefällt werden.

Diphenylacetoxim.[1]

30 gr Benzophenon werden in einem Kolben in 150 gr 30procentigen Alkohol gelöst und mit 30gr salzsaurem Hydroxylamin und wenig Salzsäure versetzt. Alsdann wird dieses Gemenge am Rückflusskühler im Wasserbade circa 18 Stunden gekocht. Nach dem Erkalten schüttelt man diese Lösung mit Aether aus und leitet Salzsäuregas ein, worauf das Diphenylacetoxim als salzsaure Verbindung ausfällt.

---

[1]) E. Beckmann. B. XIX. 989.

Die Reaktion verläuft im Sinne nachstehender Gleichung:

$$(C_6H_5)_2CO + NH_3OHCl =$$
$$[(C_6H_5)_2 = NOH] + H_2O + HCl.$$

Diphenylacetoxim $\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}>C=NOH$ kristallisiert in farblosen Nädelchen, welche bei 140° schmelzen; es ist leicht löslich in Aether und fällt beim Einleiten von Salzsäure sofort als salzsaure Verbindung in Form eines weissen Pulvers wieder aus. Von wässriger Kalilauge wird es leicht aufgenommen und kann aus dieser Lösung mit Säuren wieder gefällt werden.

Diphenylharnstoff.[1])

2 Moleküle Anilin und 1 Molekül Diphenylcarbonat werden in einem zugeschmolzenen Glasrohre mehrere Stunden lang auf 180—181° erhitzt. Nach dem Erkalten wird der Röhreninhalt ein- bis zweimal mit Alkohol ausgewaschen und man erhält den Harnstoff in blendend weissen Kristallen. Die Reaktion verläuft nach folgender Gleichung:

$$2\,C_6H_5NH_2 + CO<\begin{matrix}OC_6H_5\\OC_6H_5\end{matrix} =$$
$$CO<\begin{matrix}NHC_6H_5\\NHC_6H_5\end{matrix} + 2C_6H_5OH.$$

[1]) H. Eckenroth. B. XVIII. 516.

Diphenylharnstoff $CO(NHC_6H_5)_2$ ist sehr wenig löslich in Wasser, dagegen reichlich löslich in Alkohol und Aether; er kristallisiert aus Alkohol in Prismen, welche bei 235° schmelzen und bei 260° sieden. Bei drei- bis vierstündigem Kochen für sich zerfällt er zum grössten Teil in Triphenylguanidin, Kohlendioxyd und Anilin. Von Phosphorsäure P_2O_5 wird er in Anilin und Phenylcarbimid gespalten. —

Diphenylsulfoharnstoff.[1])

100 gr Anilin und 85 gr Kalihydrat in Alkohol gelöst, werden in einem Kolben am Rückflusskühler mit einem Ueberschuss von Schwefelkohlenstoff eine Stunde lang gekocht. Der Prozess verläuft nach folgender Gleichung:

$$2(C_6H_5NH_2) + CS_2 = CS{<}^{NHC_6H_5}_{NHC_6H_5} + H_2S.$$

Dann wird die Lösung in verdünnte Salzsäure gegossen und die ausscheidende Masse aus Alkohol umkristallisiert.

Diphenylsulfoharnstoff $CS(NHC_6H_5)_2$ Sulfcarbanilid bildet farblose, glänzende Blättchen, welche bei 150,5° schmelzen und in Alkohol und Aether leicht löslich, in Wasser kaum löslich sind. Er ist auch leicht löslich in Alkalien und

[1]) Weith. B. VI. 967.

wird daraus durch Säuren, selbst durch CO_2 wieder gefällt. Bei der Destillation zerfällt er zum Teil in Schwefelwasserstoff, Schwefelkohlenstoff und und Triphenylguanidin:

$$3\,CS(NHC_6H_5)_2 = 2\,CH_2(C_6H_5)_3N_3 + 2\,H_2S + CS_2.$$

Beim Kochen mit konzentrierter Salzsäure tritt Spaltung in Phenylsenfoel und Anilin ein:

$$CS(NHC_6H_5)_2 = C_6H_5NCS + C_6H_5NH_2.$$

Erucasäure.[1])

200 gr Rüböl werden in einem Kolben behufs Verseifung mit alkoholischem Kali gekocht, aus der Lösung werden, nachdem der Alkohol grösstenteils verjagt ist, die Fettsäuren durch Schwefelsäure abgeschieden und mittelst eines Scheidetrichters von der wässrigen Flüssigkeit getrennt. Alsdann löst man die Fettsäuren in der dreifachen Menge Alkohol von 95% und kühlt die Lösung auf 0° ab. Nach kurzer Zeit scheidet sich die Erucasäure in schönen Kristallen ab; man presst dieselben zwischen Leinwand scharf ab, löst nochmals in Alkohol und lässt bei 0° kristallisieren.

Erucasäure $C_{22}H_{42}O_2$ kristallisiert aus Alkohol in langen, feinen Nadeln, welche bei 34° schmelzen; sie ist in Alkohol sehr leicht löslich.

---

[1]) Reimer u. Will. B. XIX. 3320.

Beim Schmelzen mit Kali wird sie in Essigsäure und Arachinsäure zerspalten; durch salpetrige Säure wird sie in die isomere Brassidinsäure übergeführt.

Essigäther.[1])

500 gr reine konzentrierte Schwefelsäure bringt man in ein geeignetes, tiefes Gefäss von Steinzeug und lässt dazu aus einem Behälter auf den Boden 250 ccm Weingeist von 90% mittelst einer engen Glasröhre, welche durch einen Kautschuckschlauch mit dem den Alkohol enthaltenden Gefässe in Verbindung steht, unter fortwährendem Umrühren einfliessen. Die Mischung erhitzt sich sehr stark und es entsteht eine reichliche Menge von Aethylschwefelsäure. Man lässt nun diese Flüssigkeit unter Abschluss von feuchter Luft ca. 24 Stunden stehen und giesst sie dann langsam auf 400 gr entwässertes Natriumacetat, welches in einer gutgekühlten Retorte enthalten ist. Nach ca. 12stündigem Stehen destilliert man ab und erhält so ca. 500 gr reinen Aether, welcher nur noch etwas Wasser enthält, das man leicht durch Rektifikation über geschmolzenem und gepulvertem Calciumoxyd entfernen kann. Um jede Spur Wasser von dem Aether zu entfernen, kann man auch noch eine Destillation über Natrium vornehmen. —

---

[1]) Frankland u. Duppa, Ann. Chem. Pharm. 138, 205.

Die Reaktion verläuft im Sinne nachstehender Gleichung:

$$C_2H_5HSO_4 + CH_3COONa = HNaSO_4 + C_2H_3O_2C_2H_5.$$

Essigäther, Aethylacetat oder Essigsäureaethylester $C_2H_3O_2.C_2H_5$ ist eine bewegliche Flüssigkeit, welche bei 74° siedet; er löst sich in Wasser und mischt sich in jedem Verhältnis mit Alkohol und Aether. Er löst viele Harze, Oele und überhaupt organische Körper auf und findet in der Medizin vielseitige Verwendung. Beim Erhitzen mit CaO auf 250°—280° entsteht Buttersäure.

Fuchsin.[1]

40 gr eines Gemenges gleicher Moleküle Anilin und Tolnidin, von denen 20 gr vorher mit Salzsäure in das Salz übergeführt und entwässert worden sind, werden in einer Destillationsretorte unter Zusatz einer geringen Menge von Eisenchlorür mit 20—25 gr Nitrobenzol im Oelbade auf 180—190° erwärmt; es tritt bald lebhafte Farbstoffbildung ein und man erhält nach einiger Zeit eine metallglänzende Fuchsinschmelze. Während des Prozesses destilliert mit dem Reaktionswasser ein Gemenge von Anilin und Toluidin, sowie Nitrobenzol und Benzol über. Das Fuchsin wird

[1]) M. Lange. B. XVIII. 1919.

dann der Schmelze durch mehrmaliges Aufkochen mit Wasser entzogen, durch Aufkochen mit wenig Kreide gereinigt und schliesslich aus Wasser unter Zusatz von wenig Salzsäure und Kochsalz umkristallisiert.

Der chemische Prozess kann durch nachstehende Gleichung ausgedrückt werden:

$$C_6H_7N + 2\,C_7H_9N + O_3 = C_{20}H_{21}N_3O + 2\,H_2O.$$

Fuchsin besteht wesentlich aus dem salzsauren Rosanilin $C_{20}H_{19}N_3HCl$; es färbt tierische Faser direkt violettrot, pflanzliche Faser erst mittelst Beizen.

Harnstoff.[1])

100 gr Phenol werden in der äquivalenten Menge verdünnter Natronlauge gelöst und in diese Lösung Chlorkohlenoxyd eingeleitet; das sich ausscheidende Phenylcarbonat wird abfiltriert, gewaschen. Alsdann schmilzt man dasselbe im Wasserbade und leitet einen starken Strom trocknen Ammoniakgases ein. Sobald sich das Gas durch starken Geruch bemerkbar macht, giesst man die Schmelze in heisses Wasser; beim Erkalten sondert sich die Lösung in eine dunklere Phenolschicht und eine wässrige Lösung von Harnstoff. Die letztere hebt man ab, engt stark ein und zieht den auskristallisierten Harnstoff mit etwas Alkohol bis zur Entfärbung aus.

---

[1]) Hentschel. B. XVII. 1287.

Die Reaktion vollzieht sich nach nachstehenden zwei Gleichungen:

1) $2(C_6H_5OH) + COCl_2 = CO(OC_6H_5)_2 + 2HCl.$

2) $CO(OC_6H_5)_2 + 2NH_3 = CO{<}^{NH_2}_{NH_2} + 2C_6H_5OH.$

Harnstoff $CO(NH_2)_2$ ist sehr leicht löslich in Wasser, erheblich weniger in kaltem Alkohol, leicht in heissem; dagegen unlöslich in Chloroform; kristallisiert in langen quadratischen Säulen, welche bei 132° schmelzen. Er zerfällt beim Erhitzen in Ammoniak und Cyanursäure:

$$3\,CO(NH_2)_2 = C_3O_3N_2H_3 + 3\,NH_3.$$

Er verbindet sich direkt mit Säuren, einigen Basen und mit Salzen.

Hydrazobenzol.[1])

50 gr Azobenzol werden unter Erwärmen in einem Kolben in einen ziemlich grossen Ueberschuss von Alkohol gelöst und in diese heisse Lösung gleichzeitig Schwefelwasserstoff und Ammoniakgas, ersteres im ziemlich starken Strome bis zum Erkalten eingeleitet. Die Reaktion wird durch folgende Gleichung veranschaulicht:

$$\begin{matrix} C_6H_5N \\ \| \\ C_6H_5N \end{matrix} + H_2S + 2NH_3 = \begin{matrix} C_6H_5NH \\ | \\ C_6H_5NH \end{matrix} + (NH_4)S_2.$$

[1]) A. W. von Hofmann. Jahresb. 1863. 424. — Fuess, Ing. Dissert. Berlin 1885.

Die Flüssigkeit entfärbt sich alsbald und es scheidet sich Hydrazobenzol in schönen Blättchen aus. Nach dem Erkalten leitet man zur vollständigen Ausfällung noch eine Zeitlang Schwefelwasserstoff hinein, filtriert und wäscht mit Wasser aus, um es von dem anhaftenden Schwefelammonium zu befreien.

Hydrazobenzol $C_{12}H_{12}N_{12}$ ist 1861 von Hofmann erhalten worden; es kristallisiert in farblosen Tafeln, welche bei 136° schmelzen und stark campherartig riechen. Es ist wenig in Wasser, leicht in Alkohol und Aether löslich. Bei der Destillation zerfällt es in Anilin und Azobenzol

$$2\begin{matrix} C_6H_5NH \\ | \\ C_6H_5NH \end{matrix} = \begin{matrix} C_6H_5N \\ \| \\ C_6H_5N \end{matrix} + 2\,C_6H_5NH_2.$$

Die alkoholische Lösung des Hydrazobenzols geht an der Luft in Azobenzol über

$$\begin{matrix} C_6H_5NH \\ | \\ C_6H_6NH \end{matrix} + O = \begin{matrix} C_6H_5N \\ \| \\ C_6H_5N \end{matrix} + H_2O,$$

noch leichter erfolgt diese Oxydation durch salpetrige Säure (NO_2), Chlor, Brom, Jod und Alloxan.

Hydrochinon.[1])

1 Teil Anilin wird in einem Becherglase in 8 Teilen Schwefelsäure und 30 Teilen Wasser

[1]) Nietzki, B. X. 2003; XI. 1102.

gelöst und allmählich unter guter Kühlung mit 2,5 Teilen Kaliumbichromat versetzt. Zu der braunen Lösung fügt man dann Kaliumsulfit hinzu und schüttelt mit Aether aus. Nach Abscheidung des Aethers mittelst Scheidetrichter, destilliert man denselben ab, löst den Rückstand in wenig heissem Wasser auf, setzt noch etwas schweflige Säure und Tierkohle hinzu, kocht und filtriert. Aus dem Filtrat scheidet sich dann das Hydrochinon in hexagonalen, rhomboëdischen Prismen aus, welches durch Umkristallisation aus Wasser nochmals gereinigt werden kann.

Bei dieser Darstellung wird das Anilin also zuerst zu Chinon oxydiert, und dieses mit schwefliger Säure zu Hydrochinon reduziert.

1. $C_6H_4HNH_2 + 6\,O = C_6H_4{<}\begin{matrix}O\\|\\O\end{matrix} + HNO_3 + H_2O.$

2. $C_6H_4{<}\begin{matrix}O\\|\\O\end{matrix} + 2\,H_2O + SO_2 = C_6H_4{<}\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix} + H_2SO_4.$

Hydrochinon $C_6H_4(OH)_2$ ist amorph; schmilzt bei 169° und lässt sich unzersetzt destillieren; es schmeckt schwach süsslich und ist in heissem Wasser, Alkohol und Aether leicht lösslich, in kaltem Benzol dagegen schwer.

Hydrozimmtsäure.[1])

30 gr Zimmtsäure werden, nachdem sie in einem Porzellanmörser zerrieben sind, in einen $^1/_2$ l Kolben geschüttet, mit 120 gr Jodwasserstoffsäure und 10 gr rotem Phosphor versetzt und am Rückflusskühler eine Stunde lang auf freiem Feuer erhitzt; die Reaktion ist anfänglich sehr heftig, weshalb das Anwärmen des Kolbens bei möglichst kleiner Flamme vorgenommen werden muss. Dann lässt man erkalten, löst in Ammoniak und filtriert den ungelösten Phosphor ab. Aus dem Filtrat wird die Hydrozimmtsäure mit Salzsäure gefällt; der beim Stehenlassen sich absetzende Kuchen wird vorsichtig zwischen Fliesspapier gepresst und destilliert; das bei 270 bis 280° übergehende Produkt ist die gewünschte Säure.

Die Hydrozimmtsäure entsteht aus der Zimmtsäure nach folgender Gleichung:

$$C_6H_5.CH.CH.COOH + H_2 = C_6H_5CH_2CH_2COOH.$$

Hydrozimmtsäure $C_6H_5CH_2CH_2COOH$ schmilzt bei 47°, siedet bei 280°, sie ist in heissem Wasser leicht löslich, aus welchem sie in langen Nadeln kristallisiert; noch leichter ist sie in Alkohol löslich, ausserdem auch in Aether, Chloroform und Schwefelkohlenstoff; sie ist mit Wasserdämpfen flüchtig. — Beim Schmelzen mit Natron

[1]) Gabriel und Zimmermann, B. XIII. 1680.

wird sie in Kohlendioxyd, Benzol und Diphenyl zersetzt; von Chromsäure wird sie zu Benzoësäure oxydiert.

Hydrozimmtsäureamid.[1])

Man stellt sich zunächst das Ammoniumsalz der Hydrozimmtsäure dar, welches man leicht erhält, wenn man in geschmolzene Hydrozimmtsäure Ammoniak hineinleitet; da die Hydrozimmtsäure schon bei 47° schmilzt, so nimmt man diese Operation am besten im Wasserbade vor. Das Schmelzen der Säure geschieht im Becherglase; zur Ammoniakeinleitung bedient man sich einer unten stark erweiterten Röhre, um ein Verstopfen der Röhre zu verhindern. Da das Ammoniumsalz bei Wasserbadtemperatur nicht zum Schmelzen gebracht werden kann, so empfiehlt es sich, um eine möglichst grosse Ausbeute zu erhalten, so lange Ammoniak hineinzuleiten, als es die allmählich immer fester werdende Substanz gestattet. Nach dem völligen Erkalten wird die Masse fein zerrieben und im Einschlussrohr unter Hinzufügung einiger Tropfen konzentrierter Ammoniakflüssigkeit 5 Stunden lang auf 230° erhitzt. Nach dem Erkalten des Rohres wird dasselbe vorsichtig geöffnet und das so erhaltene Reaktionsprodukt aus Wasser umkristallisiert. Man erhält alsdann

---

[1]) A. W. von Hofmann, B. XVIII. 2740.

das gewünschte Amid in kleinen, dünnen Nadeln. Bei gut geleiteter Operation dürfte man ca 64% der theoretischen Ausbeute erhalten.

$$C_6H_5CH_2CH_2COOH \,.\, NH_3 = C_6H_5CH_2CH_2\,CNNH_2 + H_2O.$$

Hydrozimmtsäureamid

$$C_9\,H_{11}\,NO = C_6H_5CH_2CH_2CONH_2$$

ist in heissem Wasser löslich, kristallisiert in feinen Nadeln, welche bei 105° schmelzen.

Jodphosphonium.[1])

100 gr Phosphor werden in einer Retorte von $^1/_2$ l Capacität, in welche man vor Beginn der Operation an einen langsamen Strom von Kohlensäure hineinleitet, in 100 gr trockenen Schwefelkohlenstoff gelöst und in diese Lösung unter guter Kühlung 170 gr trockenes Jod in kleinen Portionen eingetragen. Der Schwefelkohlenstoff wird dann sorgfältig im Wasserbade abdestilliert, welche Operation einige Stunden in Anspruch nimmt. Hiernach lässt man aus einem Tropftrichter 60 gr Wasser recht langsam einfliessen, damit ein Verdampfen desselben möglichst vermieden wird. Dann wird anfangs gelinde er-

[1]) A. W. von Hofmann, Bericht der Königl. Akademie der Wissensch. Berlin 1873. 447.

wärmt, später, gegen Ende der Operation, steigert man die Temperatur, wobei das entstandene Jodphosphonium in eine vorgelegte Röhre übergetrieben wird. Das an den Wänden der Röhre sitzende Jodphosphonium wird mit einem starken oben umgebogenen und zugeschärften Eisendraht losgearbeitet und in gut schliessenden Flaschen aufbewahrt. Die Bildung des Jodphosphiniums kann durch nachstehende Gleichung erklärt werden:

$$9P + 5J + 12H_2O = 5PH_4J + 4HPO_3.$$

Jodphosphonium PH_4J ist ein kräftiges Reduktionsmittel; es ist das beste Material für die Darstellung reinen Phosphorwasserstoffs.

Lävulinsäure = Acetylpropionsäure[1]

1 Kilo gepulverte Kartoffelstärke wird in 1 l Salzsäure vom spezifischen Gewicht 1,1 in einer Schale auf dem Wasserbade unter Umrühren eingetragen, bis alles zu einem dünnen Syrup gelöst ist. Letzteren giesst man alsdann in einen geräumigen Kolben mit Steigrohr und erwärmt denselben etwa 20 Stunden im stark kochenden Wasserbade. Die ausgeschiedene Huminsubstanz wird abgepresst, die Flüssigkeit zusammen in einem Kolben ins Wasserbad gebracht

[1]) P. Rischbieth, B. XX. 1773.

und dieser ohne Vorlage direkt mit der Wasserstrahlpumpe verbunden. Nach einigen Stunden (nach dem Erkalten des Ableitungsrohres), ist Wasser, Salzsäure und Ameisensäure abdestilliert; der rückständige Syrup wird in einen geräumigen Fraktionierkolben gebracht und im Oelbade im Vacuum die Lävulinsäure abdestilliert. Man erhält so aus 1 Kilo Stärke ca. 130 gr feste, kristallinische Lävulinsäure, d. h. 13 % der Stärke.

Lävulinsäure, Acetylpropionsäure

$$CH_3 . CO . CH_2 . CH_2COOH$$

ist leicht löslich in Wasser, Alkohol und Ateher; schmilzt bei 33° und siedet bei 239°. Bildet mit Jod und Natronlauge schon in der Kälte Jodoform.

Leukauramin.[1])

Man löst Auramin[2]) in nicht zu viel Alkohol auf, gibt Natriumamalgam hinzu und lässt die Reduktion bei gewöhnlicher Temperatur vor sich gehen. Es scheiden sich nach einiger Zeit Kristalle aus, deren Menge nach und nach zunimmt. Durch Umkristallisieren aus Alkohol erhält man dann das Leukauramin in Form von farblosen Kristallen.

Die Reaktion verläuft im Sinne nachstehender Gleichung:

$$NH : C[C_6H_4N(CH_3)_2]_2 + H_2 = NH_2 . CH[C_6H_4N(CH_3)_2]_2.$$

[1]) C. Gräbe, B. XX. 3265.
[2]) Darstellung s. S. 17.

Leukauramin

$$C_{17}H_{23}N_3 = \begin{matrix} C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2 \\ C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2 \end{matrix} > C < \begin{matrix} H \\ NH_2 \end{matrix}$$

ist eine Base, welche in Wasser kaum, in Alkohol ziemlich schwer löslich ist und bei 135° schmilzt.

Malonsäure.[1])

100 gr Monochloressigsäure werden in einen $^3/_4$ l bis 1 l Kolben gebracht, in 200 gr Wasser gelöst und mit 75 gr Kaliumcarbonat neutralisiert. Dann werden 80 gr feingepulvertes 98 % Cyankalium hinzugefügt und die Masse auf dem Wasserbade am Rückflusskühler unter dem Abzuge erwärmt. Es tritt bald eine heftige Reaktion ein, wobei sich Blausäure entwickelt. Um die Umsetzung zu vollenden, muss man noch 2 Stunden erhitzen. Bei schlechter Kühlung muss das etwa entweichende Wasser durchaus ersetzt werden. Die nahezu farblos gebliebene Rückflussmasse wird, ohne dass man sie erkalten lässt, mit konzentrierter Kalilauge, die 100 g. Aetzkali enthält, versetzt und dadurch ein sofortiges Aufkochen und reichliche Ammoniakentwickelung verursacht. Ist der Geruch nach Ammoniak verschwunden, was nach längerem Erhitzen der Fall ist, so wird aus der mit Salzsäure neutralisierten Lösung

[1]) Conrad, Ann. Chem. Pharm. 204. 125.

durch Chlorcalcium die Malonsäure in der Hitze als Calciumsalz abgeschieden und der so gewonnene voluminöse, anfangs amorphe, bald aber kristallinisch werdende Niederschlag gut ausgewaschen, abgepresst und bei 110° getrocknet. Die freie Säure erhält man am besten, indem man das Calciumsalz mit so viel Oxalsäure vermischt, als nötig ist, um den durch Analyse ermittelten Calciumgehalt in Calciumoxalat überzuführen, mit einer grossen Menge Wasser übergiesst, mehrere Stunden kocht, dann filtriert und den Niederschlag gut auspresst. Das Filtrat wird auf dem Wasserbade zur Trockne gedampft. Aus dem Rückstand, der in fein verteiltem Zustande mehrmals mit Aether extrahiert wird, erhält man nach dem Abdestillieren des Aethers die Malonsäure als schön kristallisierte, reine Masse.

Die Entstehung der Malonsäure aus Chloressigsäure veranschaulichen uns nachstehende Gleichungen:

1. $CH_2Cl\,COO\,K + K\,C\,N = CH_2\,CN\,COO\,K + KCl.$

2. $CH_2\,CN\,COOK + \begin{matrix}HOH\\HOH\end{matrix} = GH_2 < \begin{matrix}COOH\\COOK\end{matrix} + NH_3.$

3. $CH_2 < \begin{matrix}COOH\\COOK\end{matrix} + Ca\,Cl_2 = CH_2 < \begin{matrix}COO\\COO\end{matrix} > Ca +$
$H\,Ca + K\,Cl.$

4. $CH_2 < \begin{matrix}COO\\COO\end{matrix} > Ca + (COOH)_2 = CH_2 < \begin{matrix}COOH\\COOH\end{matrix} +$
$C_2\,C_4\,Ca.$

Malonsäure $CH_2(COOH)_2$ ist in Wasser, Alkohol und Aether löslich; kristallisiert in Blättchen, welche bei 132° schmelzen. Bei höherer Temperatur zerfällt sie glatt in Kohlendioxyd und Essigsäure.

$$CH_2\begin{matrix}COOH\\COOH\end{matrix} = CH_3COOH + CO_2.$$

Methylamin.[1])

100 gr Acetamid[2]) werden in einem Kolben mit 272 gr Brom gemischt und in der Kälte mit einer verdünnten (10prozentigen) Lösung von Kalihydrat bis zur Gelbfärbung versetzt. Es entsteht so Bromkalium und Monobromacetamid. Zur Umwandlung in das Amin lässt man diese Lösung in 600 gr 30prozentige Kalilösung, welche man zweckmässig vorher auf 60—70° in einer geräumigen Retorte erwärmt, einfliessen und digeriert dieses Gemenge ca. 15 Minuten bei derselben Temperatur. Sobald Entfärbung eingetreten ist, ist die Reaktion beendigt, und kann alsdann das entstandene Methylamin aus der Flüssigkeit rein dargestellt werden, was am zweckmässigsten in der Weise vorgenommen wird, indem man die Retorte über freiem Feuer erhitzt und das alkalische Destillat in reiner Salzsäure auffängt. Die salzsaure Lösung

[1]) A. W. von Hofmann, B. XV, 765.
[2]) Darstellung s. S. 1.

dampft man in einer Porzellanschale zur Trockne und kristallisiert aus absolutem Alkohol um. Man erhält 87 % der theoretischen Ausbeute.

$$CH_3CONH_2 + Br_2 + 4\,KOH = CH_3NH_2 + CO_2 + 2\,KBr + K_2O + 2\,H_2O.$$

Methylamin CH_3NH_2 ist ein stark ammoniakalisches, riechendes Gas, welches unter 0° flüssig wird; es ist leicht entzündlich und verbrennt mit gelber Flamme; die Lösung reagiert stark alkalisch. Zerfällt bei Rotglut in Ammoniak, Wasserstoff und Methan. Mit Platinchlorid bildet das salzsaure Methylamin ein dem Platinsalmiak analoges Doppelsalz $(CH_3NH_2HCl)_2PtCl_4$.

Methylharnstoffchlorid [1])

entsteht ganz analog dem Aethylharnstoffchlorid, wenn man Phosgen über sorgfältig getrocknetes salzsaures Methylamin leitet; bei 140° destilliert eine farblose Flüssigkeit über, welche im Kühler zu prächtigen Kristallblättchen erstarrt. Die Ausbeute ist quantitativ.

Die Reaktion verläuft im Sinne nachstehender Gleichung:

$$CH_3NH_2HCl + COCl_2 = CO{<}\begin{matrix}Cl\\NHCH_3\end{matrix} + 2HCl.$$

---

[1]) L. Gattermann und H. Schmidt, B. XX 121.

Methylharnstoffchlorid $CO<\begin{matrix}NHCH_3\\Cl\end{matrix}$ schmilzt bei 90° und destilliert wenige Grade über seinem Schmelzpunkt bei 93—94°; auch hier findet eine Dissociation und Wiedervereinigung statt.

Methylmercaptan.[1])

Zu 750 ccm gleicher Teile englischer Schwefelsäure und Nordh. Vitriolöl lässt man in einem feinen Strahle $^1/_2$ l absol. Methylalkohol einfliessen. Nach dem Erkalten wird die Lösung mit Eis verdünnt und in eine Lösung von 2,75 kg kristallisierter Soda unter Umrühren eingegossen; alsdann wird die Lösung stark konzentriert. Beim Erkalten kristallisiert der grösste Teil des Glaubersalzes aus. Die Mutterlauge enthält das methylätherschwefelsaure Natron, welche noch einmal konzentriert wird. Dann werden 500 gr Kalihydrat in 1 l Wasser gelöst und mit Schwefelwasserstoff gesättigt; diese Lösung wird mit der konzentrierten Mutterlauge gemischt und in einem Kolben mit Ableitungsrohr im Wasserbade erwärmt. Bei 30° beginnt die Reaktion und geht mit grosser Schnelligkeit zu Ende. Die entwickelten Gase leitet man zunächst durch eine geräumige Reserveflasche, welche eine konzentrierte Lösung von 50 gr Kalihydrat enthält, um den grössten

[1]) Peter Klason, B. XX. 3409.

Teil des zugleich entwickelten Schwefelwasserstoffs zu beseitigen. Dann werden die Dämpfe in eine Lösung von 350 gr Kalihydrat in 700 gr Wasser geleitet; die Lösung absorbiert vollständig das Methylmercaptan, während zugleich gebildetes Methylsulfid als darin unlöslich auf der Oberfläche schwimmt. Die in der Lösung vorhandenen kleinen Mengen von Schwefelwasserstoff werden durch Zusatz einer Lösung von essigsaurem Blei entfernt. Aus der vom Bleisulfid abfiltrierten Lösung wird das Methylmercaptan durch Eintropfen von konzentrierter Salzsäure in Freiheit gesetzt und durch ein Kältegemisch kondensiert. Dann wird es durch geglühte Potasche entwässert und durch fraktionierte Destillation von den darin enthaltenen kleinen Mengen Methylsulfid getrennt. Man erhält so aus $^1/_2$ l Methylalkohol ca. 200 gr. Methylmercaptan.

In nachstehenden Gleichungen finden wir den chemischen Prozess durch Formeln ausgedrückt:

1. $CH_3OH + H_2SO_4 = CH_3HSO_4 + H_2O$.
2. $KOH + H_2S = KSH + H_2O$.
3. $CH_3HSO_4 + KSH = CH_3SH + KHSO_4$.
4. $2\,CH_3HSO_4 + H_2S = (CH_3)_2S + 2\,H_2SO_4$.

Methylmercaptan CH_3SH ist eine Flüssigkeit, welche bei 20° siedet.

Methylmercaptanchlorid. [1]

Trockenes Chlorgas wird in Schwefelkohlenstoff, welchem man eine ganz geringe Menge Jod hinzufügt, hineingeleitet; es entsteht Methylmercaptanchlorid und Chlorschwefel. Letzteres wird durch Wasser zerstört und Methylmercaptanchlorid durch Destillation in Freiheit gesetzt.

Der chemische Prozess vollzieht sich nach folgender Gleichung:

$$CS_2 + 3Cl_2 = CCl_3SCl + SCl_2.$$

Methylmercaptanchlorid CCl_3SCl ist eine farblose, dünnflüssige, ziemlich stark lichtbrechende Flüssigkeit von sehr unangenehmem, faulem Weisskohl ähnlichem Geschmack; es siedet bei 6°. Beim Erhitzen im Rohr auf 200° zerfällt es in Tetrachlorkohlenstoff und Chlorschwefel. Mit Wasser und Alkalien auf 160° erhitzt, entsteht Kohlendioxyd, Chlorwasserstoffsäure und Schwefel.

$$CCl_3SCl + 2H_2O = CO_2 + 4HCl + S.$$

Naphtalin. [2]

Zu einem Mol. Phenylbutylen wird allmählich unter häufigem Umschütteln 1 Mol. Brom hinzu-

---

[1]) Rathke. Ann. 167. 195.

[2]) Arnheim. Ann. 171. 233.

gefügt; es entsteht durch Addition Phenylbutylenbromid

$$C_6H_5C_4H_7 + Br_2 = C_6H_5C_4H_7Br_2.$$

Leitet man nun das erhaltene Bromid über glühenden Kalk, so erhält man Naphtalin nach folgender Gleichung:

$$C_6H_5C_4H_7Br_2 = C_6H_4C_4H_4 + 2\,HBr + H_2.$$

Naphtalin $C_{10}H_8$ kristallisiert in Blättchen, welche bei 80° schmelzen. Es riecht stark gewürzhaft; es ist in Aether sehr leicht löslich, ebenso auch in heissem Toluol und absolutem Alkohol; mit Wasserdämpfen kann es übergetrieben werden. Bei der Oxydation von Naphtalin mit Kaliumpermanganat oder Chromsäuregemisch entsteht Phtalsäure; beim Behandeln mit Braunstein und verdünnter Schwefelsäure entsteht neben Phtalsäure Dinaphtyl. Im Grossen stellt man Naphtalin aus dem bei 180—220° siedenden Anteile des Steinkohlentheers dar; zur Prüfung auf seine Reinheit löst man Naphtalin in Chloroform und gibt völlig trockenes Aluminiumchlorid hinzu; erwärmt man nun, so färbt sich die Lösung im Moment der Chlorwasserstoffentwickelung intensiv grünblau. —

Naphtalsäure.[1])

12 gr α Naphtonitril werden mit 7,5 gr Natriumhydrat und 55 ccm 90prozentigem Alkohol

[1]) E. Bamberger u. M. Philip. B. XX. 241.

in einem zugeschmolzenen Rohre ca. 5 Stunden auf 160° erhitzt; nach dem Erkalten wird der Kristallbrei von α Naphtoesaurem Natrium in Wasser gelöst, aus welcher Lösung man mit einer Mineralsäure die freie Naphtalsäure ausfällt. Dieselbe wird auf einem Colirtuch gesammelt, ausgewaschen und kann behufs weiterer Reinigung noch aus heissem Alkohol umkristallisiert werden.

Die Naphtalsäure entsteht aus dem Nitril nach folgender Gleichung:

$$C_{10}H_6{<}^{CN}_{CN} + 2\,NaOH + 2\,H_2O = C_{10}H_6{>}^{COONa}_{COONa} + 2\,NH_3.$$

Naphtalsäure $C_{10}H_6(COOH)_2$ kristallisiert in langen, seideglänzenden, haarfeinen Nadeln; sie ist fast unlöslich in Wasser, wenig löslich in Aether, leicht in schwach erwärmtem Alkokol. Sie geht ohne zu schmelzen bei 140—150° in das Anhydrid $C_{12}H_6O_3$ über; beim Kochen mit Alkohol erfolgt dieselbe Umwandlung. Beim Glühen mit Kalk zerfällt sie in Kohlendioxyd und Naphtalin

$$C_{10}H_6(COOH)_2 = C_{10}H_8 + 2\,CO_2.$$

Nitroacetamidobenzoësäure.[1])

70 gr p. Acetamidobenzoësäure werden in einem Becherglase allmählich in 280 gr konzentrierte

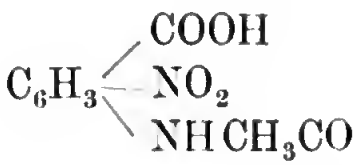
[1]) A. Kayser. B. XVIII. 2943.

Salpetersäure vom spezif. Gewicht 1,54, welche von aussen mit Eis gekühlt wird, eingetragen und darauf gesehen, dass die Temperatur nicht über $+10^{\circ}$ C. steigt. Alsdann lässt man die dunkelrote Lösung noch etwa eine halbe Stunde bei Zimmertemperatur stehen und giesst sie dann auf nicht zu viel Eis. Die Nitrosäure scheidet sich dann sofort in hellgelben Flocken aus, welche man abfiltriert, gut auswäscht und in Alkohol löst. Beim Erkalten kristallisiert die Säure in derben Kristallen aus. Zur weiteren Reinigung stellt man durch Kochen mit Baryumcarbonat das Baryumsalz dar, kristallisiert dieses mehrmals aus lauem Wasser um und zersetzt mit verdünnter Salzsäure; man erhält so die reine Säure in grossen, gelben Tafeln.

Die Nitroverbindung bildet sich nach folgender Gleichung:

$$NHC_2H_3OC_6H_4COOH + NO_2OH =$$
$$NHC_2H_3OC_6H_3NO_2COOH + H_2O.$$

m. Nitro-p-acetamidobenzoësäure



ist leicht löslich in siedendem Alkohol, Eisessig, Aceton, schwer dagegen in kaltem Wasser; sie schmilzt bei 221°.

Nitroanilin.[1])

100 gr schwefelsaures Anilin werden in einem geräumigen Becherglase in einer reichlichen Menge kalter, konzentrierter Schwefelsäure gelöst und tropfenweise unter starker Kühlung die berechnete Menge verdünnter Salpetersäure in Schwefelsäure zugegeben. Nachdem man diese Mischung dann einige Minuten sich selbst überlassen hat, setzt man Eiswasser hinzu, wodurch schwefelsaures o. m. u. p. Nitroanilin gefällt wird. Die Reaktion verläuft im Sinne nachstehender Gleichung:

$$C_6H_5NH_2 + HNO_3 = C_6H_4NO_2NH_2 + H_2O.$$

Zur weiteren Trennung der 3 Substitutionsprodukte bringt man das Gemenge in einen grossen Kolben, neutralisiert mit Soda und leitet Wasserdämpfe durch; o. u. m. Nitroanilin gehen mit den Wasserdämpfen über, während p. Nitroanilin zurückbleibt und durch Umkristallisation aus Benzol von schwefelsaurem Natrium getrennt und rein erhalten werden kann. Zur weiteren Reinigung kann man dann das p. Nitroanilin noch aus Wasser umkristallisieren.

p. Nitroanilin $C_6H_4NO_2NH_2$ kristallisiert aus Wasser in langen hellen Nadeln, welche bei 147° schmelzen. Es ist leicht löslich in Alkohol, eine geschmacklose, aber schwache Base, welche mit Wasserdämpfen nicht flüchtig ist. Beim Kochen mit Wasser wird das salzsaure Salz völlig zerlegt.

[1]) Hubner. Ann. 208. 299.

o. Nitroanilin bildet orangegelbe bei 71,5° schmelzende Nadeln, welche sehr leicht in Aether, Chloroform und Alkohol, weniger leicht in heissem und schwer in kaltem Wasser löslich sind.

m. Nitroanilin bildet rhombische bei 114° schmelzende Kristalle, welche in Wasser leicht löslich sind. Siedepunkt 285°. Er schmeckt brennend süss; beim Kochen mit Natron wird es nicht zerlegt.

Nitrobenzol.[1])

Zu 100 gr Benzol werden in einem geräumigen Glaskolben unter Abkühlung ein Gemenge von 100 Teilen Salpetersäure und 115 Teilen Vitriolöl hinzugegeben. Alsdann leitet man Wasserdämpfe durch diese Lösung, um etwaig unangegriffenes Benzol zu entfernen. Das in der Lösung enthaltene Nitrobenzol wäscht man mit Wasser und Alkali aus und destilliert; das zwischen 204° bis 206° übergehende ist reines Nitrobenzol.

Es tritt also bei der Nitrobenzolbildung im Benzol an Stelle des H.atoms die Nitrogruppe NO_2:

$$C_6H_6 + HNO_3 = C_6H_5NO_2 + H_2O.$$

Nitrobenzol $C_6H_5NO_2$ bildet eine gelbe Flüssigkeit, welche bei $+3°$ zu feinen Nadeln erstarrt; es siedet bei 205°. Es ist giftig und riecht nach Bittermandelöl. Bei gewöhnlicher Temperatur wird es von Chlor und Brom nicht angegriffen.

---

[1]) Mitscherlich, Berl. Jahresb. 15. 429.

o. Nitrobenzylacetamid.[1]

30 gr salzsaures o. Nitrobenzylamin[2]) werden in einem Glaskolben mit 60 ccm Essigsäureanhydrid und 15 gr Natriumacetat eine Stunde im Wasserbade erhitzt; das so erhaltene Gemisch wird mit Wasser versetzt, aufgekocht und filtriert. In dem Filtrat scheidet sich alsdann beim Erkalten o. Nitrobenzylacetamid in farblosen Nadeln ab.

$$C_6H_4NO_2CH_2NH_2HCl + CH_3COONa =$$
$$C_6H_4NO_2CH_2NHCH_3CO + H_2O + NaCl.$$

o. Nitrobenzylacetamid

$$NO_2C_6H_4CH_2NHC_2H_3O$$

kristallisiert in feinen Nadeln, schmilzt bei 97° bis 99° und ist in heissem Wasser leicht löslich.

p. Nitrobenzylacetamid.[3]

Benzylacetamid[4]) wird in Portionen von 5 gr nach und nach in stark gekühlte, rauchende Salpetersäure eingetragen, und nachdem man die saure Lösung einige Minuten sich selbst überlassen hat, wird dieselbe in etwa die dreifache Menge kaltes

---

[1]) J. Gabriel. B. XX. 2228.

[2]) Darstellung s. S. 75.

[3]) H. Amsel. Ing.-Dissert. Berlin 1887.

[4]) Darstellung s. S. 30.

Wasser gegossen. Beim Neutralisieren mit konzentrirtem Ammoniakwasser scheiden sich aus der heissgewordenen Flüssigkeit beim Erkalten schöne, fast weisse Nadeln aus, welche durch Umkristallisieren aus Wasser schnell rein erhalten werden und das gewünschte Nitrobenzylacetamid sind. Die Reaktion verläuft im Sinne nachstehender Gleichung:

$$C_6H_5CH_2NH.C_2H_3O + NO_2OH = H_2O + \begin{matrix} C_6H_4NO_2 \\ | \\ CH_2NH.C_2H_3O. \end{matrix}$$

Nitrobenzylacetamid

$$C_6H_4NO_2CH_2NH(C_2H_3O)$$

kristallisiert aus Wasser in schönen weissen Nadeln, welche bei 125° schmelzen; es ist auch in Alkohol, weniger leicht in Aether oder Benzol löslich. —

o. Nitrobenzylamin.[1])

30 gr o. Nitrobenzylphtalimid[2]) werden mit 120 ccm rauchender Salzsäure in einem zugeschmolzenen Rohre 2 Stunden auf ca. 200° erhitzt. Nach dem Erkalten wird die Röhre vorsichtig geöffnet (s. S. 1) und das Reaktionsprodukt, ein Kristallbrei, mit kaltem Wasser verdünnt,

---

[1]) S. Gabriel. B. XX. 2228.

[2]) Darstellung s. S. 77.

von der abgeschiedenen Phtalsäure abfiltriert und und das Filtrat bis zur Kristallhaut eingedampft. Beim Erkalten kristallisiert salzsaures o. Nitrobenzylamin in langen, glänzenden Nadeln aus. Dieselben werden in wenig Wasser gelöst und zu dieser Lösung festes Kali hinzugefügt; das Amin setzt sich alsdann als ölige Schicht an die Oberfläche.

Der chemische Prozess vollzieht sich nach folgender Gleichung:

$$NO_2C_6H_4CH_2N : C_8H_4O_2 + 2H_2O = NO_2C_6H_4CH_2NH_2 + C_8H_6O_4.$$

o. Nitrobenzylamin $NO_2C_6H_4CH_2NH_2$ ist eine starke Base, löst sich leicht in Wasser, dagegen nicht in konzentrierte Kalilauge; an der Luft erstarrt es, indem es Kohlensäure anzieht; bei der Destillation zersetzt es sich vollständig.

m. **Nitrobenzylamin.**[1])

34 gr m. Nitrobenzylchlorid werden mit 40 gr Phtalimidkalium in einem Kolben innigst gemischt und im Paraffinbade auf 120° so lange erhitzt, bis die anfangs breiige Masse zu einem harten Kuchen erstarrt ist. Darnach kocht man das Produkt mit Wasser aus, löst es in siedendem Alkohol oder Eisessig und erhält beim Erkalten

[1]) J. Gabriel. B. XX. 2269.

der Lösung feine, bei 155° schmelzende, wenig wasserlösliche Nadeln von m. Nitrobenzylphtalimid.

1 Teil Amid wird nun mit 4 Teilen rauchender Salzsäure in einem zugeschmolzenen Rohre auf 200° circa zwei Stunden erwärmt; nach dem Erkalten wird der Rohrinhalt mit kaltem Wasser vermischt, vom Ungelösten abfiltriert, zur Trockne eingedampft, mit kaltem Wasser aufgenommen, die filtrierte Lösung eingeengt und mit konzentrierter Salzsäure versetzt; dabei scheiden sich schöne Nadeln von salzsaurem m. Nitrobenzylamin aus.

Die chemischen Gleichungen für diesen Prozess sind in dem folgenden und vorhergehenden Beispiele angeführt.

o. Nitrobenzylphtalimid.[1])

74 gr Phtalimidkalium werden mit 63 gr o. Nitrobenzylchlorid innig verrieben, in einen Kolben locker eingeschüttelt und zunächst eine halbe Stunde im Wasserbade, alsdann im Oelbade mit der Vorsicht weiter erhitzt, dass die Temperatur sehr langsam in etwa 2 Stunden von 100° bis auf 130° gestiegen ist. (Erhitzt man schnell über 130—140°, so entsteht ein schwarzes, unbrauchbares Produkt.) Man erkennt die Vollendung der Reaktion daran, dass die anfangs breiige

[1]) J. Gabriel. B. XX. 2227.

Masse unter schwacher Gelbfärbung völlig hart geworden ist. Die Reaktionsmasse wird im Kolben mit Wasser und etwas Natronlauge übergossen und auf dem Wasserbade erhitzt, wobei sie in ein klumpiges Produkt zerfällt, welches man abfiltriert und durch Auskochen mit Alkohol reinigt. Man erhält so ein graues kristallinisches Pulver, welches zur weiteren Reinigung noch aus heissem Eisessig umkristallisiert werden kann. Die Ausbeute beträgt 90% der theoretischen.

Die Reaktion verläuft im Sinne nachstehen-Gleichung:

$$NO_2C_6H_4CH_2Cl + K\,C_8H_4O_2N =$$
$$NO_2C_6H_4CH_2N : C_8H_4O_2 + KCl.$$

o. Nitrobenzylphtalimid

$$NO_2C_6H_4 \,.\, CH_2N : C_8H_4O_2$$

kristallisiert in glänzenden Prismen, schmilzt bei 218 – 219°, ist schwer in siedendem Eisessig, noch schwerer in heissem Alkohol löslich.

o. Nitrophenylglycin = Nitranilidoessigsäure.[1]

$$C_6H_4 < \begin{matrix} NO_2 \\ NH - CH_2 - COOH. \end{matrix}$$

Gleiche Gewichtsteile o. Nitranilin und Bromessigsäure werden in einer Porzellanschale etwa

[1]) J. Plöchl, B. XIX. 7.

eine Stunde im Oelbade auf 120—130° erhitzt. Die anfangs klare Schmelze wird bald von Kristallen des gebildeten Nitrophenylglycins durchsetzt; wenn sich diese anscheinend nicht mehr vermehren, zieht man die Nitranilidoessigsäure mit verdünntem Ammoniak aus, während unverändertes Nitranilin zurückbleibt. Aus der klaren, rotbraungefärbten, ammoniakalischen Lösung fällt eine Mineralsäure das Nitrophenylglycin als gelben, kristallinischen Niederschlag. Durch Umkristallisieren aus heissem Alkohol, von dem es reichlich aufgenommen wird, kann man es in derben, prismatischen Kristallen von dunkelroter Farbe erhalten.

Die Reaktion verläuft im Sinne nachstehender Gleichung:

$$C_6H_4NO_2NH_2 + C_2H_3O_2Br =$$
$$C_6H_4\begin{matrix}NO_2\\NH-CH_2-COOH\end{matrix} + HBr.$$

Nitrophenylglycin

$$C_6H_4\begin{matrix}NO_2\\NH-CH_2-COOH\end{matrix}$$

ist wenig löslich in kaltem, etwas leichter in heissem Wasser und Aether, leichtlöslich in Alkohol; es kristallisiert aus Alkohol in dunkelroten Prismen, welche unter Zersetzung bei 192—193° schmelzen. Es verbindet sich nicht mit Säuren. Von Zinn und Salzsäure wird es zu Oxydihydrochinosalin $C_8H_8N_2O$ reduziert.

Orcin.[1])

100 gr Nitrotoluidinsulfat werden in einem 3—4 l haltenden Kolben in 2500 gr Wasser und 250 gr Schwefelsäure von 66° Bé. gelöst, mit Eis gekühlt und unter tüchtigem Umschütteln langsam eine Lösung von 66 ccm. 52,5 prozentiges Natriumnitrit einlaufen gelassen. Man lässt nun zur vollständigen Diazotierung einige Zeitlang stehen und erhitzt dann langsam, so dass die Flüssigkeit erst nach Verlauf von etwa 3 Stunden ins Kochen kommt. Wenn keine Stickstoffentwickelung mehr stattfindet, lässt man erkalten; das entstandene Nitrokresol scheidet sich in hellgelben, voluminösen Flocken ab, welche man abfiltriert. Zur weiteren Reinigung kristallisiert man aus kochendem Ligroin um, man erhält so feine biegsame gelbe Nadeln, welche bei 106—108° schmelzen. Die Ausbeute ist nahezu eine theoretische zu nennen. Der Prozess verläuft nach folgender Gleichung:

$$(C_6H_3NO_2NH_2CH_3)_2H_2SO_4 + 2NaNO_2 = Na_2SO_4 + 2H_2O + 2N_2 + 2(C_6H_3NO_2OHCH_3).$$

Das Nitrokresol wird nun zu Amidokresol reduziert durch Kochen mit Zinn und Salzsäure[2]);

---

[1]) E. Nölting, und A. Collin B. XVII. 269. — Knecht, Ann. 215. 92.

[2]) S. Seite 15.

Ausfällung des Zinns mit Schwefelwasserstoff und Zersetzen des Chlorhydrates mit Natriumcarbonat.

$$C_6H_3NO_2CH_3OH + 3H_2 = 2H_2O + C_6H_3NH_2CH_3OH.$$

Das salzsaure Salz (1 Mol.), welches in glänzend, weissen Blättchen kristallisiert, wird nun mit (1 Mol.) Natriumnitrit versetzt und alsdann diese Lösung mit verdünnter Schwefelsäure gekocht; es entsteht so das gewünschte Orcin, welches man zur besseren Reinigung aus Ligroin umkristallisiert.

$$(C_6H_3NH_2CH_3OH)\,HCl + NaNO_2 = C_6H_3CH_3 : OH : OH + H_2O + N_2 + NaCl.$$

Orcin $C_6H_3CH_3(OH)_2$ ist leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether, schwer in Benzol und Ligroin; es kristallisiert in sechsseitigen, monoklinen Prismen, welche bei 103—104° schmelzen und fast ohne Zersetzung bei 267—271° sieden; es schmeckt intensiv, aber widerlich süss. Mit Eisenchlorid gibt seine Lösung eine schwarzviolette Färbung. In Gegenwart von Ammoniak und Luft färbt es sich intensiv rotviolett, indem es sich in Orceïn, dem Farbstoff der Orseille, verwandelt. Erwärmt man seine alkalische Lösung mit etwas Chloroform, so färbt sie sich erst purpurrot, dann feuerrot und zeigt nach dem Verdünnen mit Wasser eine intensiv grüngelbe Fluorescenz, indem sich Homofluoresceïn bildet.

Phenyläthylamin.[1]

Die Darstellung ist ganz analog der des Benzylamins[2]; 1 Mol. Phenylpropionsäureamid[3] wird in einem grossen Kolben mit 1 Mol. Brom und dann mit 5prozentigem Alkali (4 Mol. NaOH) übergossen und alsbald Wasserdampf hindurchgeleitet. Auch in diesem Falle erhält man ein zum Teil bromiertes Amin; um reines Phenyläthylamin zu gewinnen, muss man das Gemenge der bromfreien und der bromhaltigen Base mit Natriumamalgam behandeln. Die Ausbeute beträgt etwa 30 %, doch muss man es sich nicht verdriessen lassen, ziemlich lange Wasserdämpfe durchzuleiten. Nachstehend die Gleichung für den chemischen Prozess.

$$C_6H_5C_2H_4CONH_2 + Br_2 + 4\,NaOH =$$
$$C_6H_5C_2H_4NH_2 + 2\,NaBr + Na_2CO_3 + H_2O.$$

Phenyläthylamin $C_8H_9NH_2$ ist ein farbloses in Wasser ziemlich leicht lösliches Oel von stark alkalischer Reaktion. Es siedet unzersetzt bei 197–198°; aus der Luft zieht es Kohlensäure an.

---

[1]) A. W. von Hofmann, B. XVIII. 2740.

[2]) s. Benzylamin S. 32.

[3]) Darstellung s. S. 92.

Phenylcyanamid.[1])

Zu 15 gr Monophenylthioharnstoff setzt man 25 gr Kalihydrat in konzentrierter Lösung und darauf 50 gr Bleiacetat ebenfalls in konzentrierter Lösung; man bedient sich hierzu zweckmässig eines $^3/_4$ l Kolbens. Alsdann erhitzt man dieses Gemenge am Rückflusskühler auf dem Wasserbade unter mehrfachem Umschütteln. Nach 1—$1^1/_2$ stündigem Erhitzen unterbricht man den Prozess, giesst aus dem Kolben einige Tropfen auf ein Uhrglässchen und setzt frisch gefälltes Quecksilberoxyd hinzu; wird letzteres nicht mehr geschwärzt, d. h. ist die Entschwefelung des Harnstoffs beendet, so filtriert man die Flüssigkeit von dem ausgeschiedenen Bleisulfid ab, neutralisiert das Filtrat im geräumigen Becherglase mit Essigsäure und lässt 24 Stunden stehen; es scheiden sich alsdann schöne Kristalle von Phenylcyanamid ab.

Die Reaktion verläuft im Sinne nachstehender Gleichung:

$$CS{<}^{NHC_6H_5}_{NH_2} + C_2H_3O_2Pb = PbS + C_2H_4O_2 + C_6H_5NHCN.$$

Phenylcyanamid $C_6H_5NHCN + \frac{1}{2} H_2O$ ist schwer löslich in Wasser, äusserst leicht lös-

---

[1]) Rathke, B. XII, 773. — A. W. von Hofmann, B. XVIII. 3220.

lich in Alkohol und Aether. Es kristallisiert aus Aether in langen Nadeln, welche bei 47 ° schmelzen. Aus alkalischer Lösung wird es durch Essigsäure gefällt. Auf Zusatz von Wasser zur alkoholischen oder ätherischen Lösung scheidet sich Phenylharnstoff ab.

$$C_6H_5NHCN + H_2O = CO < \begin{matrix} NHC_6H_5 \\ NH_2 \end{matrix}$$

Verwandelt sich schon bei gewöhnlicher Temperatur nach längerer Zeit in das isomere Triphenylisomelamin.

Phenylessigsäure.[1])

60 gr 99 prozentiges Cyankalium werden in einem $^1/_2$ l Kolben in 55 gr Wasser gelöst, mit einem Rückflusskühler verbunden und auf dem Sandbade schwach erwärmt. Dann fügt man zu der erwärmten Lösung durch die Kühlröhre hindurch ein Gemenge von 100 gr Benzylchlorid und 100 gr Alkohol nnd erwärmt 3 Stunden lang auf dem Sandbade. Die oben aufschwimmende alkoholische Flüssigkeit wird von der unteren wässerigen durch einen Scheidetrichter getrennt und destilliert. Das bis zu 236 ° übergehende Destillat wird in einen Kolben, der mit einem aufsteigenden Kühler verbunden ist und in dem man 45 gr Kalihydrat in 25 gr Wasser gelöst hat, vorsichtig

[1]) W. Mann, B. XIV, 1695.

hineingegossen und auf dem Sandbade 5—6 Stunden erwärmt, bis keine Ammoniakentwickelung mehr vorhanden ist. Man destilliert dann den Alkohol ab, verjagt ihn zuletzt vollständig in einer Schale auf dem Wasserbade und fügt schliesslich so viel Wasser hinzu, als nötig ist alles Salz zu lösen; dann filtriert man und fällt aus dem Filtrat mit Salzsäure die Phenylessigsäure.

Nachstehende Gleichungen veranschaulichen den hier vorgegangenen Prozess:

1. $C_6H_5CH_2Cl + KCN = KCl + C_6H_5 . CH_2CN.$

2. $C_6H_5CH_2CN + 2\,H_2O = NH_3 + C_6H_5CH_2COOH.$

Nach einer neueren Angabe von W. Staedel[1]) lässt sich die Darstellung der Phenylessigsäure noch vereinfachen, wenn man wie folgt verfährt:

100 gr wie oben erhaltenes Benzylcyanid werden mit 300 gr einer Mischung von 3 Vol. englischer Schwefelsäure und 2 Vol. Wasser vermischt und in einem mit weitem Abzugsrohr, welches zweimal rechtwinklig gebogen ist, versehenen Halbliterkolben auf freiem Feuer so lange erhitzt, bis eine an der Bildung kleiner Dampfbläschen erkennbare Reaktion beginnt. Die Flamme wird dann entfernt; in wenigen Stunden steigert sich die Reaktion bis zu stürmischer

[1]) W. Staedel, B. XIX. 1950.

Heftigkeit, die ganze Masse gerät in starkes Sieden und stösst reichliche Dämpfe aus. Um sich durch Entweichen dieses Dampfes vor Verlust zu schützen, soll man dieselben in kaltes Wasser leiten, welches sie vollständig zurückhält. Um ein Zurücksteigen dieses Wassers in das Reaktionsgefäss zu verhüten, wird das Abzugsrohr in den einen Hals einer zweihalsigen, etwas Wasser enthaltenden Flasche so eingeführt, dass es nicht in das Wasser eintaucht; durch den andern Hals dieser Flasche wird ein mit seinem Rohre in das Wasser eintauchender Trichter eingesetzt; auf den Trichter wird weiter eine Schale aufgelegt. Wenn die Dampfentwickelung beginnt, wird das Wasser in den Trichter heraufgeschleudert, vor dem Verspritzen jedoch durch die aufgelegte Schale gehindert. Nachdem die erste heftige Reaktion vorüber ist, wird noch etwa 2—3 Minuten lang mit der Flamme erwärmt und dann die Masse erkalten gelassen. Nach dem Erkalten vermischt man mit Wasser und befreit die Phenylessigsäure durch Waschen mit kaltem Wasser von der Schwefelsäure. Man erhält so leicht 71—72 % Ausbeute, doch ist es wesentlich, dass die Reaktion der Schwefelsäure auf das Benzylcyanid recht heftig ist.

Phenylessigsäure $C_6H_5CH_2COOH$ kristallisiert in glänzenden Blättchen, welche bei 76,5° schmelzen und bei 262° unzersetzt sieden. Sie ist wenig löslich in kaltem Wasser, reichlich

in kochendem, sehr leicht in Alkohol und Aether. Wird durch ein Gemenge von Braunstein und verdünnter Schwefelsäure zu Bittermandelöl, Benzoësäure, Ameisensäure und Kohlendioxyd oxydiert.

Phenylessigsäureamid.[1])

100 gr Benzylchlorid werden in einem $^3/_4$ l Kolben mit 65 gr 96—98prozentigem Cyankalium in verdünnt alkoholischer Lösung (100 gr 95prozentiger Alkohol und 55 gr Wasser) 3 Stunden lang am Rückflusskühler auf dem Sandbade digeriert. Der Kolbeninhalt wird in Wasser gegossen, um das ausgeschiedene Chlorkalium zu lösen. Nimmt man nicht zu viel Wasser, so gelingt es leicht, das gebildete Benzylcyanid als Schicht auf der Oberfläche zur Ausscheidung zu bringen; in diesem Falle kann man es also direkt abheben. Hat man zu viel Wasser genommen, so fällt ein Teil des Oeles zu Boden, ein anderer bleibt auf der Oberfläche und man ist dann genötigt, die ganze Menge mit Aether auszuschütteln. Das auf die eine oder andere Weise oberflächlich vom Wasser befreite Cyanid wird über geglühtem Chlorcalcium auf freier Flamme einer Temperatur von etwa 110° ausgesetzt, wobei es die letzten Spuren Wasser verliert. Der Siedepunkt des Cyanids liegt bei 227°. Es ist aber zu bemerken, dass

[1]) Amsel. Ing. Dissert. Berlin 1887.

bei der Destillation immer eine ziemliche Menge eines niedriger siedenden Oeles erhalten wird, welches vorzugsweise aus unzersetztem Benzylchlorid besteht.

Bei Einhaltung der oben angegebenen Bedingung erhält man im Durchschnitt aus 100 gr Chlorid etwa 65 gr konstant siedendes Cyanid, d. h. 70% der theoretischen Ausbeute. Nicht unerwähnt soll bleiben, dass sich stets geringe Mengen des Isonitrils dabei bilden; jedoch keineswegs in so erheblichem Masse, wie man es bei Anwendung dieser Reaktion in der aliphatischen Reihe erhält.

Das Nitril wird zur Ueberführung in das Amid mit Schwefelsäure behandelt. Etwa 5 g Nitril — bei grösseren Mengen wird die Reaktion zu heftig — werden mit dem gleichen Volumen konzentrierter Schwefelsäure in einem weiten Reagensglase gemischt und unter Schütteln über freier Flamme so lange erhitzt, bis sich die ursprünglich grünlich-gelbe Flüssigkeit anfängt zu röten und am Boden eben kleine Bläschen aufperlen; in diesem Augenblick muss das Gemisch in kaltes Wasser gegossen werden, in welchem sich das Amid dann sofort kristallinisch ausscheidet und in der Regel den für das Phenylacetamid beobachteten Schmelzpunkt 155° ohne weiteres Umkristallisieren zeigt. Auf diese Weise kann man aus 5 gr Nitril in der Regel 4—4½ gr Amid erhalten.

Nachstehende Gleichungen veranschaulichen am besten den chemischen Vorgang:

1. $C_6H_5CH_2Cl + KCN = KCl + C_6H_5CH_2CN.$
2. $C_6H_5CH_2CN + OH_2 = C_6H_5CH_2CO\,NH_2.$

Phenylacetamid $C_6H_5CH_2CO\,NH_2$ ist sehr schwer löslich in kaltem Wasser und kaltem Benzol, leicht in heissem Wasser und Alkohol; es kristallisiert in Blättchen oder Tafeln, welche bei 155° schmelzen und bei 281—289° sieden. Beim Behandeln mit Brom und Alkali entsteht Benzylamin nach folgender Gleichung:

$$C_6H_5CH_2CONH_2 + Br_2 + 4\,Na\,OH =$$
$$2\,Br\,Na + Na_2CO_3 + 2\,H_2O + C_6H_5CH_2NH_2.$$

Phenylhydrazin.[1])

20 gr Anilin werden (in einer grossen Porzellanschale) in 400 gr konzentrierte Salzsäure gelöst und zu dieser gut gekühlten Lösung eine kalte Lösung von 15 gr Natriumnitrit in 100 Teilen Wasser hinzugefügt; alsdann setzt man eine Lösung von 90 gr Zinndichlorid in 90 gr konzentrierter Salzsäure hinzu, worauf die Flüssigkeit bald zu einem kristallinischen Brei von salzsaurem Phenylhydrazin gesteht. Man kann sich den Vorgang durch nachstehende Gleichungen veranschaulichen:

---

[1]) Meyer u. Lecco. B. XVI. 2976.

1. $C_6H_5NH_2HCl + NaNO_2 =$
$C_6H_6N = NCl + NaOH + H_2O$

2. $C_6H_5N = NCl + 4HCl + 2SnCl_2 =$
$C_6H_5 . NH — NH_2HCl + 2SnCl_4.$

Das salzsaure Phenylhydrazin wird in einem Kolben in wenig Wasser gelöst, mit Natronlauge zersetzt, wodurch das Phenylhydrazin ölig gefällt wird; man trocknet es mit geglühter Potasche und reinigt es durch fraktionierte Destillation.

Phenylhydrazin $C_6H_5N_2H_3$ ist eine farblose, ölige, schwach aromatisch riechende Flüssigkeit, welche bei 233° siedet; es erstarrt bei niedriger Temperatur zu Tafeln, die bei 23° schmelzen. Es ist leicht oxydierbar und färbt sich an der Luft rot (Sauerstoffabsorption).

Phenylsenföl.[1])

100 gr (1 Teil) Diphenylsulfoharnstoff werden in einem Kolben mit 300 gr (3 Teilen) flüssiger Phosphorsäure vom spezifischen Gewicht 1,7 gemischt und am Rückflusskühler auf freiem Feuer ungefähr 1—1½ Stunden lang erhitzt, bis das anfangs ziemlich starke Aufschäumen aufhört. Dann entfernt man den Rückflusskühler und treibt das gebildete Senföl mit Wasserdämpfen über. Die Reaktion verläuft nach folgender Gleichung:

---

[1]) A. W. Hofmann. B. XV. 985.

$$CS<^{NHC_6H_5}_{NHC_6H_5} + H_3PO_4 = C_6H_5NH_2H_3PO_4 + C_6H_5NCS.$$

Phenylsenföl, Sulfcarbanil C_6H_5NCS ist eine farblose, senfölartig riechende Flüssigkeit, welche bei 222° siedet. Es verhält sich allen seinen Reaktionen nach analog den Senfölen der Fettreihe. Zerfällt beim Kochen mit Wasser in Kohlendioxyd, Schwefelwasserstoff und Thiocarbanilid.

$$2CSNC_6H_5 + 2H_2O = CO_2 + H_2S + CS(NHC_6H_5)_2.$$

Monophenylthioharnstoff.[1])

20 gr salzsaures Anilin (1 Mol. = 130) werden in einer Porzellanschale in Wasser gelöst, mit 24 gr Rhodankalium (1 Mol. = 97) versetzt und stark erwärmt; dabei scheidet sich der gebildete Harnstoff als Oel ab, welches beim Erkalten erstarrt und dann aus Wasser umkristallisiert werden kann. Der Prozess verläuft nach folgender Gleichung:

$$C_6H_5NH_2HCl + KCNS = CS<^{NHC_6H_5}_{NH_2} + KCl.$$

Phenylthioharnstoff $C_7H_8N_2S$ kristallisiert in Nadeln, welche in Alkohol und Wasser

[1]) Clermont. B. IX. 776. — Liebermann, Ann. 207. 122.

leicht löslich sind und bei 154° schmelzen. Auch von Alkalien wird der Harnstoff reichlich aufgenommen und aus dieser Lösung auf Zusatz von Säuren wieder gefällt. Er schmeckt äusserst bitter. Beim Erhitzen für sich im zugeschmolzenen Rohr auf 180° zerfällt er in Thiocarbanilid, Rhodanammonium, Ammonium, Ammoniumsulfhydrat und Anilin.

Propionamid.[1])

Wird analog dem Acetamid[2]) aus propionsaurem Ammoniak durch circa 5—6stündiges Erhitzen im zugeschmolzenen Rohr auf 230° erhalten.

Nach dem Erkalten das Rohr vorsichtig öffnen!

Die Reaktion verläuft im Sinne nachstehender Gleichung:

$$C_2H_5COOHNH_3 = C_2H_5CONH_2 + H_2O.$$

Man erhält 55 % der theoretischen Ausbeute.

Propionamid $C_2H_5CONH_2$ kristallisiert aus Chloroform in Blättchen, welche bei 77° schmelzen und bei 213° sieden. Beim Behandeln mit Brom und Alkali geht es in Aethylamin über:

1. $C_2H_5CONH_2 + Br_2 = C_2H_5CONHBr + HBr.$
2. $C_2H_5CONHBr + NaOH = BrNa + CO_2 + C_2H_5NH_2.$

---

[1]) A. W. von Hofmann. B. XV. 981.

[2]) s. S. 1.

Tartronsäure.[1])

100 gr Trichlormilchsäureäther werden langsam in eine auf ca. 60—70° erwärmte, 10prozentige Natronlauge, in welcher auf je ein Mol. des Aethers etwas weniger als 5 Moleküle NaOH enthalten sind, eingetragen; nach kurzem Stehenlassen der Flüssigkeit setzt man unter Umschütteln so lange Essigsäure hinzu, bis schwachsaure Reaktion eingetreten ist, und dann Chlorbaryum, bis kein Niederschlag mehr auf weiteren Zusatz von Chlorbaryum entsteht. Nach dem Erkalten filtriert man den Niederschlag ab und wäscht ihn aus. Es ist reiner tartronsaurer Baryt. Die freie Säure lässt sich leicht gewinnen, wenn man das Baryumsalz mit der ganzen, berechneten Menge Schwefelsäure zersetzt, das Filtrat vorsichtig vollständig eindampft und den Rückstand mit warmem Aether auszieht; nach dem Erkalten fällt die Säure in kleinen Kristallen aus.

Nachstehende Gleichungen können den chemischen Vorgang veranschaulichen:

1. $C_3H_2Cl_3O_3C_2H_5 + 5\,NaOH = C_3H_2O_5Na_2 + 3\,NaCl + C_2H_5OH + 2\,H_2O.$

2. $C_3H_2O_5Na_2 + 2\,CH_3COOH = C_3H_4O_5 + 2\,CH_3COONa.$

3. $C_3H_4O_5 + BaCl_2 = 2\,HCl + (C_3H_2O_5)\,Ba.$

[1]) Pinner. B. XVIII. 753.

$$4.\ (C_3H_2O_5)\,Ba + H_2SO_4 = Ba\,SO_4 + CHOH{<}\begin{matrix}COOH\\COOH\end{matrix}.$$

Tartronsäure $CHOH{<}\begin{matrix}COOH\\COOH\end{matrix}$ ist in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich und kristallisiert in grossen Prismen; sie schmilzt bei 182° und zerfällt in Kohlendioxyd und Glycolid:

$$2\,(C_3H_4O_5) = (C_2H_2O_2)_2 + 2\,CO_2 + 2\,H_2O.$$

Thioacetanilid.[1])

33 gr Phosphorpentasulfid und 54 gr Acetanilid werden gut miteinander verrieben und in einem etwa 1 l fassenden Kolben 15 Minuten (vom Beginn des Schmelzens an gerechnet) auf dem Dampfbade erhitzt; zu der syrupartigen Masse setzt man, ohne erkalten zu lassen, 250 ccm warmen Alkohol — anfangs in kleinen Portionen — zu; es tritt reichliche Schwefelwasserstoffentwickelung ein, der braune Sprup löst sich rasch auf und es bleibt ein graues Pulver zurück. Nachdem die Lösung abgekühlt ist, filtriert man sie durch ein genässtes Faltenfilter, versetzt das Filtrat mit Natronlauge im Ueberschuss, dann mit etwa dem vierfachen Volumen Wasser und lässt über Nacht stehen. Von dem nun in kristallinischer

[1]) E. Jacobson. B. XIX. 1071.

Form Abgeschiedenen wird filtriert und das Filtrat mit Schwefelsäure bis zur beginnenden Trübung versetzt, darauf das Thioacetanilid daraus mit Kohlensäure ausgefällt. Dasselbe scheidet sich zunächst in Oeltröpfchen ab, die aber bald zu Aggregaten von feinen Nädelchen erstarren, welche zur weiteren Reinigung nochmals in Natronlauge gelöst und aus der filtrierten Lösung wieder mit Kohlensäure ausgefällt werden können.

Die chemische Umsetzung kann durch nachstehende Gleichung erklärt werden:

$$CH_3CONHC_6H_5 + P_2S_5 + 4H_2O = CH_3CSHNC_6H_5 + 4H_2S + P_2O_5.$$

Thioacetanilid $CH_3 . C(SH : N(C_6H_5)$ kristallisiert aus Wasser in Nadeln, welche bei 75° schmelzen. Es verhält sich wie eine Säure, der Wasserstoff des Anilinrestes NHC_6H_5 kann durch Metalle und Alkyle vertreten werden; es ist in Natronlauge löslich und daraus durch Säure wieder fällbar.

Triazonaphtalinsulfosäure.[1])

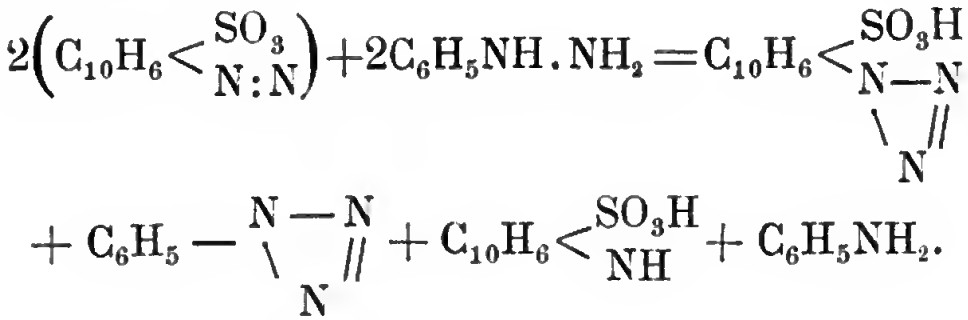
Eine wässerige Lösung von einem Teil Phenylhydrazin[2]) wird mit einer ungefähr gleichen Menge mit Wasser zu einem feinen Brei zerriebener Diazonaphtalinschwefelsäure vermischt; die Mischung, welche sofort einen starken Geruch nach

[1]) Peter Griess, B. XX. 1528.

[2]) Darstellung s. S. 9.

Triazobenzol annimmt, überlässt man einige Stunden sich selbst. Dann filtriert man den Kristallbrei von der Mutterlauge ab, presst zwischen Fliesspapier aus und kristallisiert mehreremal mit Anwendung von Tierkohle aus heissem Wasser um. Man erhält so lange, schmale Blättchen von triazonaphtalinsulfosaurem Phenylhydrazin. Versetzt man nun eine kochende, wässerige, ziemlich verdünnte Lösung dieser Phenylhydrazinverbindung mit Chlorbaryum, so scheidet sich das Baryumsalz in weissen, silberglänzenden Blättchen aus; das ziemlich schwer lösliche Baryumsalz wird nun in wässeriger Lösung mit einer genau hinreichenden Menge Schwefelsäure versetzt, das Baryumsulfat davon abfiltriert, und die so erhaltene, freie Säure lässt man über Schwefelsäure eindampfen.

Die Reaktion verläuft im Sinne nachstehender Gleichung:



Triazonaphtalinsulfosäure

$C_{10}H_6N_3SO_3H$

kristallisiert in ganz weissen Nadeln, welche schon in der Kälte in Wasser und Alkohol leicht

löslich sind; sie hat einen anfangs sauren, zusammenziehenden, späterhin aber bitteren Geschmack. Sie ist eine starke Säure, welche z. B. aus Chlorbaryum Salzsäure auszutreiben vermag.

Trichlormilchsäureäther.[1])

100 gr Chloralhydrat werden in einem Kolben in starke Blausäure eingetragen und die unter sehr beträchtlichem Abkühlen erfolgende Lösung wird nach 24stündigem Stehen auf dem Wasserbade 4 bis 6 Stunden am Rückflusskühler digeriert und eingedampft. Das in der Kälte erstarrende Cyanhydrin löst man noch warm in $^1/_3$ seines Gewichtes Alkohols und leitet in diese Lösung, wieder unter Benutzung des Rückflusskühlers, zunächst einen kräftigen, schliesslich aber langsamen Strom von Chlorwasserstoffgas ein, während man die Flüssigkeit auf einem Wasserbade in schwachem Sieden hält. Nach mehrstündigem Erwärmen prüft man mit Natronlauge und einem Eisenoxydul und einem Eisenoxydsalz auf Blausäure und wenn sich keine Spur mehr von Berliner Blau zeigt, giesst man die heisse Flüssigkeit in etwa die vierfache Menge kalten Wassers und lässt unter Umrühren erkalten.

Den nun kristallinisch gewordenen Trichlormilchsäureäther $C_6Cl_3CH\,OH\,.\,CO_2C_2H_5$ saugt man

[1]) Pinner, B. XVIII, 754.

ab, der im Wasser gelöste Rest kann durch Ausschütteln mit Aether erhalten werden. Die Ausbeute beträgt 90 %.

Nachstehende Gleichungen veranschaulichen den chemischen Vorgang:

$$1.\ CCl_3CH<^{OH}_{OH} + HCN = CCl_3CH<^{CH}_{CN} + H_2O.$$

$$2.\ CCl_3CH<^{OH}_{CN} + C_2H_5OH + H_2O =$$

$$CCl_3CH<^{OH}_{CO_2C_2H_5} + NH_3.$$

Trichlormilchsäureäther

$$CCl_3CHOH\ .\ CO_2C_2H_5$$

ist unlöslich in Wasser, ziemlich leicht löslich in Aether und sehr leicht löslich in verdünnter kalter Kalilauge, aus der er durch Einleiten von Kohlensäure wieder gefällt wird. Er schmilzt bei 66—67° und siedet bei 233—237°. Beim Erwärmen mit Natron oder Baryt entstehen Tartronsäure $C_3H_4O_5$ und Dichloressigsäure; in alkoholischer Lösung erfolgt durch Zink und Salzsäure Reduktion zu Dichlormilchsäureester und Chlorakrylsäureester.

Trimethylcyanursäureäther.[1])

$1^1/_2$ Mol. Natrium werden in absolutem Methylalkohol gelöst, das gebildete Natriummethylat

[1]) A. W. von Hofmann, B. XIX. 2061.

mit dem 10—15fachen Gewicht Methylalkohol verdünnt und der Lösung alsdann vorsichtig, um allzuheftige Reaktion zu vermeiden, 1 Molekül Cyanurchlorid zugesetzt. Man filtriert die siedend heiss gewordene Lösung von dem ausgeschiedenen Kochsalz ab und verdampft bei möglichst niedriger Temperatur. Der Rückstand besteht aus dem normalen Aether, dem aber stets noch Kochsalz und öfters etwas freies Natriummethylat beigemischt ist. Es empfiehlt sich, das Produkt wiederholt aus Aether umzukristallisieren, um es vollständig rein zu erhalten. — Man kann bei nicht ganz reinem Cyanurchlorid etwas weniger Natrium nehmen; die Ausbeuten sind nahezu theoretisch.

Die Reaktion verläuft im Sinne nachstehender Gleichung:

$$C_3N_3O_3Cl_3 + 3\,CH_3Na = 3\,Na = 3\,NaCl + (C{=}N)_3\,(OCH)_3.$$

Trimethylcyanursäureäther

$$(C{=}N)_3\,(OCH_3)_3$$

ist in Wasser löslich und lässt sich hieraus umkristallisieren; er schmilzt bei 131° und siedet bei 265°. — Wird dieser Aether längere Zeit in einem Kolben mit Rückflusskühler im Sieden erhalten, so geht er vollständig in den Isoäther über, wobei die Temperatur allmählich auf 274° — Siedepunkt des letzteren — steigt.

Trinitrotriphenylmethan.[1]

100 gr Triphenylmethan[2]) werden unter guter Kühlung allmählich und unter stetigem Umrühren in in einem Becherglase befindliche rauchende Salpetersäure eingetragen; das Triphenylmethan löst sich unter Erwärmen auf und beim Erkalten scheidet sich ein fester Körper aus.

$$CH\begin{<}C_6H_5\\C_6H_5\\C_6H_5\end{} + 3\,HNO_3 = CH\begin{<}C_6H_4NO_2\\C_6H_4NO_2\\C_6H_4NO_2\end{} + 3\,H_2O.$$

Man kristallisiert nun aus heissem Benzol um.

Trinitrotriphenylmethan

$$CH(C_6H_4NO_2)_3$$

kristallisiert aus heissem Benzol oder Eisessig in gelben Schuppen, welche bei 206° schmelzen. Durch Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig erhält man Paraleukanilin $CH(C_6H_4NH_2)_3$.

Triphenylmethan.[3]

I. Darstellung.

80 gr Benzaldehyd, 114 gr Benzol und 80 gr Chlorzink werden in zugeschmolzenen Röhren 6 bis 8 Stunden auf eine Temperatur von 250—270°

[1]) E. u. O. Fischer Ann. 194. 254.
[2]) Darstellung s. weiter unten.
[3]) H. Griepentrog. B. XIX. 1877.

erhitzt. Das dunkelgefärbte Produkt wird mit heissem Wasser vom Chlorzink befreit und mit Aether aufgenommen. Die ätherische Lösung wird dann zur Entfernung des Benzaldehyds und geringer Mengen von Benzoësäure zunächst mit Natriumbisulfitlösung, sodann mit einer Lösung von kohlensaurem Natron ausgeschüttelt und hierauf der Destillation unterworfen. Gegen 360 ° C. destilliert ein öliger, bald gelb bis dunkelbraun werdender Körper über, von welchem der zuerst übergehende Teil bald erstarrt. Der feste Körper — Triphenylmethan — wird durch Abgiessen von dem flüssig bleibenden Teil getrennt und aus Alkohol umkristallisiert.

Das Triphenylmethan bildet sich nach der folgenden Gleichung:

$$C_6H_5COH + 2\,C_6H_6 = H_2O + CH\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}.$$

Triphenylmethan lässt sich auch nach der folgenden Methode darstellen.

Triphenylmethan.[1])

II. Darstellung.

100 gr Chloroform (1 Teil) und 320 gr Benzol (5 Teile) werden in einem Kolben miteinander

[1]) Fischer. B. XV. 361.

gemischt, hierzu allmählich 220 gr (1 Teil) Aluminiumchlorid hinzugesetzt und so lange im Wasserbade auf 60° erwärmt, bis die Chlorwasserstoffentwickelung aufhört, was nach ca. 20 Stunden in der Regel der Fall sein dürfte.

$$\begin{matrix} Cl \\ CH\,Cl \\ Cl \end{matrix} + 3(C_6H_6) = CH\begin{matrix} \diagup C_6H_5 \\ -C_6H_5 \\ \diagdown C_6H_5 \end{matrix} + 3\,HCl.$$

Das so erhaltene Produkt wird in Wasser gegossen und das ausgeschiedene Oel fraktioniert.

Triphenylmethan $(C_6H_5)_3CH$ kristallisiert aus heissem Alkohol in glänzenden, dünnen Blättchen, welche bei 92 - 93° schmelzen; es ist in kaltem Alkohol und Eisessig schwer löslich, leicht in Aether, heissem Alkohol und Benzol; es destilliert unzersetzt gegen 355°.

Abkürzungen:

Ann. = Liebig's Annalen der Chemie und Pharmacie Band 1—4 (1832). 49—52 (1844), 97—100 (1856), 149—152 (1869), 200—205 (1880).

B. = Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft. Band 1 (1868). Zur Zeit jährlich 3 Bände.

B. der K. A. der Wissen. B. = Berichte der Königlichen Akademie der Wissenschaften Berlin.

Bull. soc. chim. = Bulletin de la société chimique de Paris. Band 1—5 (1858/59—1863) unter dem Titel Répertoire de chimie pure et appliquée. Seit 1864 unter dem oben angegebenen Titel Band 1—2 (1864). Jährlich 2 Bände.

Dingl. = Dinglers politechnisches Journal. Band 1 (1870), 19 (1841), 159 (1861). Jährlich 4 Bände.

Ing. Dissert. = Inaugural-Dissertation.

Jahresb. = Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie (Giessen, Ricker) Band 1 (1847/48), 2 (1849).

Digitized by Google

THIS BOOK IS DUE ON THE LAST DATE
STAMPED BELOW

AN INITIAL FINE OF 25 CENTS
WILL BE ASSESSED FOR FAILURE TO RETURN
THIS BOOK ON THE DATE DUE. THE PENALTY
WILL INCREASE TO 50 CENTS ON THE FOURTH
DAY AND TO $1.00 ON THE SEVENTH DAY
OVERDUE.

DEC 12 1939

JUN 10 1958

LD 21-100m-7,'39(

YA 02485

46627
QD261
A6

UNIVERSITY OF CALIFORNIA LIBRARY